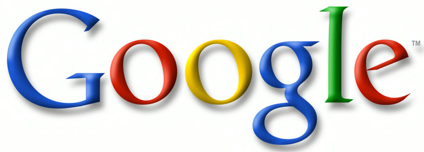
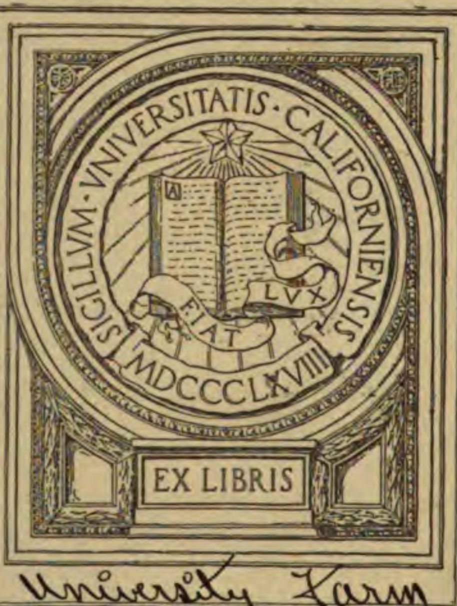



SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
LVX
FIAT
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS

HANDBUCH

DER

PRÄPARATIVEN CHEMIE

EIN HILFSBUCH FÜR DAS ARBEITEN IM CHEMISCHEN LABORATORIUM

UNTER MITWIRKUNG VERSCHIEDENER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

PROFESSOR DR. LUDWIG VANINO

HAUPTKONSERVATOR AM CHEM. LABORATORIUM DER AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN ZU MÜNCHEN

ZWEITE, VIELFACH VERMEHRTE AUFLAGE

ZWEI BÄNDE

II. BAND: ORGANISCHER TEIL

MIT 27 TEXTABBILDUNGEN



VERLAG VON FERDINAND ENKE, STUTTGART

1923

Hoffmannsche Buchdruckerei Felix Krais, Stuttgart

Vorrede zur ersten Auflage.

Bei der Bearbeitung des vorliegenden organischen Teiles des Handbuches der präparativen Chemie waren dieselben Gesichtspunkte massgebend wie beim vorausgegangenen anorganischen Teil. Der leitende Gedanke war also auch hier, ein nützliches Hilfsbuch für die präparativen Arbeiten im Laboratorium zu schaffen.

Diesem Zweck sucht sowohl die Auswahl des Stoffes als auch die Form der Darstellung zu entsprechen. Es wurde deshalb eine möglichst grosse Vielseitigkeit in der Wahl der aufgenommenen Präparate angestrebt, und in Rücksicht auf den Umfang des Buches eine knappe aber doch verständliche Form gewählt. Die theoretischen Erklärungen wurden dabei auf das Notwendigste beschränkt. Besonderes Augenmerk wurde darauf gerichtet, dass für die einzelnen Präparate auch die Ausgangsmaterialien und Zwischenprodukte aufgenommen wurden, soweit eine Darstellung derselben im Laboratorium zweckmässig erseheint.

Was die Anordnung des Stoffes anlangt, so wurde dieselbe ungefähr in der Weise getroffen wie in der Mehrzahl der grösseren Lehrbücher der organischen Chemie. Ein ausführliches Inhaltsverzeichnis ermöglicht übrigens eine sofortige Orientierung.

Bei der Bearbeitung des Buches hat insbesondere Herr Professor Dr. W. Schlenk (Jena) seine reichen Erfahrungen in den Dienst der Sache gestellt, wofür ich ihm bestens danke.

Der Herausgeber.

Vorrede zur zweiten Auflage.

Nach der günstigen Aufnahme der ersten, schon längst vergriffenen Auflage des Handbuches unterliegt es keinem Zweifel, dass das Werk in seiner Anlage und Form entsprochen hat. Ich bin daher, wie beim anorganischen Teil, den Leitlinien, nach welchen die erste Auflage bearbeitet wurde, treu geblieben.

Selbstverständlich habe ich eine Reihe von Verbesserungen angebracht, viele neue Darstellungsmethoden aufgenommen und die Anregungen, welche mir von verschiedenen Fachgenossen zugingen, tunlichst berücksichtigt.

Von den Kollegen, welche mir ihre reichen Erfahrungen zur Verfügung stellten, möchte ich namentlich die Herren Professor Dr. H. Lecher und Dr. A. Sieglitz nennen. Herr Dr. A. Schinner, sowie Herr M. Wittwer unterstützten mich vorzugsweise mit unermüdlichem Eifer beim Lesen der Korrekturbogen und Revision der Literaturangaben.

Allen Genannten bin ich zu grossem Danke verpflichtet; ebenso danke ich dem Verlage für die vorzügliche Ausstattung des Buches. Die Schreibweise, welche ich seinerzeit auf Veranlassung des Verlags wählte, musste ich aus technischen Gründen auch für den zweiten Band des Werkes beibehalten. Für die konsequente Anwendung der „gelehrten Schreibweise“ wird in der nächsten Auflage Sorge getragen.

München, im November 1922.

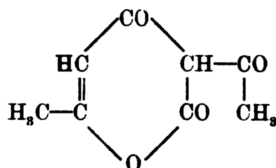
L. Vanino.

Inhalt.

Abbildungenverzeichnis.

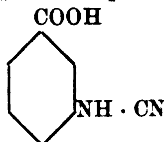
Berichtigungen und Ergänzungen.

Lies Seite 6, Zeile 9 von oben: 2-Methylbuten statt -propen.
„ „ 37, „ 4 „ unten: Pentamethylenalkohol statt Pentamethenylalkohol.
Seite 46 fehlt auf Zeile 4 von unten nach „hinweisen“ das Komma.
Lies Seite 81, Zeile 5 von oben: Eisenmehl statt Eismehl.
„ „ 90, „ 20 „ „ Cyanamid statt Cyamid.
„ „ 115, „ 6 „ „ 2-Methylpropansäure statt Methylenpropansäure.
Seite 175 ist bei Dehydrazetsäure die neuere Formel

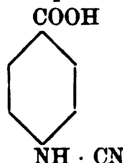


an Stelle der älteren Formeln zu setzen.
Lies Seite 332 Zeile 7 von oben: N-Methylhydroxylamin statt n-Methylhydroxylamin.
Lies Seite 342, Zeile 6 von unten: carbid statt cabid.
„ „ 352, „ 15 „ „ löslich in Aether statt unlöslich in Aether.
„ „ 379 bei der Abbildung: Aus Kellers Dissertation statt Heller.
„ „ 385, Zeile 1 von unten: [3]) statt [2]).
Seite 394 fehlt Verweisungsziffer [1]) auf die Fussnote. Sie gehört auf Zeile 6 von unten zu dem Worte „übergeht“.
Seite 508 heisst die Ueberschrift: as-Diphenylhydrazin statt a,a-Diphenylhydrazin.
Seite 548, Zeile 5 von unten ist der Untertitel Biphenylenoxyd zu streichen.
Lies Seite 614, Zeile 14 von oben: Phthalimid statt Phthalid.
„ „ 628, „ 5 „ unten: phthalamidsaures statt phthalimidsaures.

Seite 638 ist die Formel

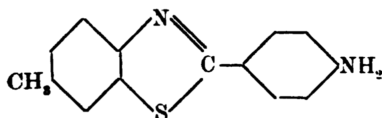


statt

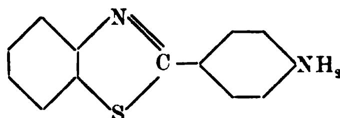


zu setzen.

Seite 773 ist die Formel



statt



zu setzen.

Literaturabkürzungen.

Die Titel selbständiger Werke und hier nicht aufgeführter Zeitschriften sind in einer ohne weiteres verständlichen Weise abgekürzt.

Am. Chem. J.: American Chemical Journal, Baltimore.

Am. J. sci. (Sill.): The American Chemical Journal of Sciences and Arts Silliman-Dana; New Haven und New York.

Ann. (Ann. Pharm.): Annalen der Chemie und Pharmazie, begr. von Liebig, Leipzig.

Ann. Chim. Phys.: Annales de Chimie et de Physique, Paris.

Apoth.-Ztg.: Apotheker-Zeitung, Berlin.

Arch. f. experim. Pathol.: Archiv für experimentelle Pathologie.

Arch. f. experim. Pathol. u. Pharmakol.: Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie, Leipzig.

Arch. Pharm.: Archiv der Pharmazie, Hannover und Halle.

Atti, dei Linc.: Atti della Reale Accademia dei Lincei, Roma.

Atti R., Accad. di Torino: Atti della Reale Accademia di Torino.

Band I: Handbuch der Präparativen Chemie I. Band: Anorganischer Teil. Verlag Ferd. Enke Stuttgart.

Ber.: Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, Berlin.

Ber. (R.): Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, Berlin. (Referate.)

Bull. Acad. roy. Belgique: Bulletin de l'Académie royale de Sciences et Belles-Lettres de Belgique, Bruxelles.

Bull. Soc. chim. (Bull. Soc.): Bulletin de la Société chimique, Paris.

C. Z.: Chemisches Zentralblatt, Berlin.

Chem. Ind.: Die chemische Industrie, Berlin.

Chem. News: The Chemical News, London.

Chem. Ztg.: Chemiker-Zeitung, Cöthen.

Compt. rend.: Comptes rendus des séances de l'Academie des Sciences, Paris.

Friedländer, P.: Fortschritte der Teerfarbenfabrikation, Berlin.

Gazz. chim.: Gazzetta chimica italiana, Palermo.

Helv. chim.: Helvetica chimica Acta, Basel und Genf.

J. Am. Chem. Soc.: Journal of the american chemical Society, New York.

J. B.: Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften, begründet von J. Liebig und H. Kopp, Giessen.

J. Chem. Soc.: Journal of the chemical Society, London.

J. pharm.: Journal de pharmacie, 1815—1841, 27 Bände. Von 1842 ab Journal de pharmacie et de chimie.

J. pharm. Chim.: Journal de Pharmacie et de Chemie, Paris.

J. prakt. Chem.: Journal für praktische Chemie, Leipzig.

J. russ. phys. chem. Ges.: Journal der russischen physikalischen chemischen Gesellschaft St. Petersburg.

Monatsh.: Monatshefte für Chemie, Wien.

Rec. trav. chim. Pays-Bas: Recueil de travaux chimiques des Pays-Bas, Leiden.

Sitzungsber. bayr. Akad. d. Wiss.: Sitzungsberichte der bayrischen Akademie der Wissenschaften, München.

Ullmann Enzyklopädie: Enzyklopädie der technischen Chemie, Berlin und Wien.

Z. Chem.: Kritische Zeitschrift für Chemie, Physik und Mathematik; nachher Zeitschrift für Chemie und Pharmazie, Archiv und kritisches Journal. Herausgegeben von Erlenmeyer, Lewinstein u. a. 1858—1864, 7 Jahrgänge, Erlangen. — Neue Folge, herausgegeben von Beilstein, Fittig und Hübner, Leipzig, 1865—1871: 7 Bände.

Z. f. Chemie s. Zeitschrift Chem.

Z. Krist.: Zeitschrift für Kristallographie und Mineralogie, Leipzig.

Z. physik. Ch.: Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre, Leipzig.

Z. physiol. Chemie: Hoppe-Seylers Zeitschrift für Physiologische Chemie. Strassburg.

Abkürzungen im Texte.

A.: Ampère.
Am. Pat.: Patent der Vereinigten Staaten von Nordamerika.
ca.: zirka.
cm: Zentimeter.
dest.: destilliertes.
D.R.P.: Deutsches Reichspatent.
dm: Dezimeter.
Fig.: Figur.
gep.: gepulvert.
Gew.: Gewicht.
g: Gramm.
kg: Kilogramm.
l: Liter.
luftl.: luftleer.
mm: Millimeter.
Mol.: Molekül.
n.: normal.
%: Prozent.
proz.: prozentig.
S.: Seite.
s. a.: siehe auch.
Schmp.: Schmelzpunkt.
Sdp.: Siedepunkt.
spez. Gew.: spezifisches Gewicht.
T.: Teil.
Temp.: Temperatur.
usw.: und so weiter.
V.: Volt.
vgl.: vergleiche.
Vol,: Volumen.
z. B.: zum Beispiel.

Praktische Atomgewichte der Elemente 1922.

Ag	Silber	107,88	Mo	Molybdän	96,0
Al	Aluminium	27,1	N	Stickstoff	14,008
Ar	Argon	39,9	Na	Natrium	23,00
As	Arsen	74,96	Nb	Niobium	93,5
Au	Gold	197,2	Nd	Neodym	144,3
B	Bor [1]	10,82	Ne	Neon	20,2
Ba	Barium	137,4	Ni	Nickel	58,68
Be	Beryllium [1]	9,0	O	Sauerstoff	**16,000**
Bi	Wismut	209,00	Os	Osmium	190,9
Br	Brom	79,92	P	Phosphor	31,04
C	Kohlenstoff	12,00	Pb	Blei	207,20
Ca	Calcium	40,07	Pd	Palladium	106,7
Cd	Cadmium	112,40	Pr	Praseodym	140,9
Ce	Cerium	140,3	Pt	Platin	195,2
Cl	Chlor	35,46	Ra	Radium	226,0
Co	Kobalt	58,97	Rb	Rubidium	85,5
Cr	Chrom	52,0	Rh	Rhodium	102,9
Cs	Caesium	132,81	Ru	Ruthenium	101,7
Cu	Kupfer	63,57	S	Schwefel	32,07
Dy	Dysprosium	162,5	Sb	Antimon	121,8
Em	Emanation	222	Sc	Scandium	45,1
Er	Erbium	167,7	Se	Selen	79,2
Eu	Europium	152,0	Si	Silicium	28,3
F	Fluor	19,00	Sm	Samarium	150,4
Fe	Eisen	55,84	Sn	Zinn	118,7
Ga	Gallium	69,9	Sr	Strontium	87,6
Gd	Gadolinium	157,3	Ta	Tantal	181,5
Ge	Germanium	72,5	Tb	Terbium	159,2
H	Wasserstoff	1,008	Te	Tellur	127,5
He	Helium [1]	4,00	Th	Thorium	232,1
Hg	Quecksilber	200,6	Ti	Titan	48,1
Ho	Holmium	163,5	Tl	Thallium [1]	204,4
In	Indium	114,8	Tu	Thulium	169,4
Ir	Iridium	193,1	U	Uran	238,2
J	Jod	126,92	V	Vanadium	51,0
K	Kalium	39,10	W	Wolfram	184,0
Kr	Krypton	82,9	X	Xenon	130,2
La	Lanthan	139,0	Y	Yttrium	88,7
Li	Lithium	6,94	Yb	Ytterbium	173,5
Lu	Lutetium	175,0	Zn	Zink	65,37
Mg	Magnesium	24,32	Zr	Zirkonium	90,6
Mn	Mangan	54,93			

[1] Nach einer Privatmitteilung von Prof. Dr. O. Hönigschmid.

Methan, CH_4.

Grubengas, Sumpfgas.

I. Aus Jodmethyl.

Einen langsamen, aber stetigen Strom von Methan erhält man nach einer Methode von Gladstone und Tribe[1]), die darin besteht, dass man Jodmethyl durch eine Kupferzinkkette enthalogeniert.

Um die Kupferzinkkette herzustellen, wird granuliertes Zink zunächst mit etwas verdünnter Schwefelsäure abgespült und dann mit einer 2proz. Kupfersulfatlösung übergossen. Wenn die Kupferlösung entfärbt ist, wird die Zinklösung abgelassen. Diese Behandlung mit Kupfersulfat wird noch dreimal wiederholt. Endlich wäscht man zur völligen Entfernung der Sulfatlösung noch drei- bis viermal mit Wasser aus und spült mit Alkohol ab.

Das so vorbereitete Kupfer-Zinkpaar kommt in eine zweifach tubulierte Woulffsche Flasche, von deren Ansätzen der eine mit einer Steigröhre versehen ist, der andere einen Tropftrichter trägt. Die Flasche wie die Steigröhre sind vollständig mit dem Metall anzufüllen. Man lässt dann in die Flasche auf das noch alkoholfeuchte Metall mittels des Tropftrichters ein Gemenge von gleichem Volumen Jodmethyl und Alkohol einlaufen. Alsbald beginnt (bei gewöhnlicher Temperatur) die Umsetzung, das Methangas entweicht an der oberen Oeffnung des Steigrohres und wird, sobald die Luft aus dem Apparat vollständig verdrängt ist, zur Verarbeitung abgeleitet. Die Zersetzung des Jodmethyls ist bei diesem Verfahren nahezu vollständig. Man kann sie beschleunigen durch Einstellen der Woulffschen Flasche in ein Wasserbad von 40°; namentlich gegen Ende der Reaktion ist dies empfehlenswert.

Um das Methan von mitgerissenem Jodmethyl völlig zu befreien, kann man nach einem Vorschlag von Wright[2]) das entwickelte Gas noch durch horizontale Röhren leiten, in welchen sich mit Alkohol befeuchtetes Kupfer-Zink befindet. Schliesslich entfernt man den Alkohol, der vom Methan mitgeführt wird, durch Waschen des Gases mit konzentrierter Schwefelsäure.

---

[1]) J. Chem. Soc. **45** (1884) 154.

[2]) J. Chem. Soc. **47** (1885) 200.

II. Aus Natriumazetat.

H. Erdmann[1]) empfiehlt folgende Ausführungsform einer von Schorlemmer[2]) angegebenen Methode:

In einer geräumigen Schale aus Nickel oder Eisen (2—3 Liter Inhalt) löst man 750 g Aetznatron in 800 ccm siedendem Wasser auf und gibt unter ständigem Umrühren mit einem Metallspatel 750 g kristallisiertes Natriumazetat zu. Sobald das Salz in Lösung gegangen ist, rührt man 1250 g grob gepulverten gebrannten Marmor ein und erhitzt das körnige Gemisch auf einem Volhardschen Gasofen bis zur völligen Trockenheit. Dann füllt man es noch heiss in eine 2 Liter haltende Flasche aus Schwarzblech und setzt in den Hals dieser Flasche mit Hilfe von Asbestschnur und Gipsbrei ein gebogenes Glasrohr luftdicht ein.

Nun wird allmählich stärker, schliesslich bis zur eben beginnenden Rotglut erhitzt, indem man die Flammen so regelt, dass eine gleichmässige Gasentwicklung eintritt.

Das entwickelte Methan leitet man zunächst durch ein leeres, in kaltem Wasser stehendes Gefäss, in dem sich noch etwas Wasser kondensiert, dann durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure, eine zweite Waschflasche mit rauchender Schwefelsäure (20 % SO_3) und endlich noch durch einen Zylinder, der mit konzentrierter Schwefelsäure getränkten Bimsstein enthält. Das so vom Aethylen befreite und getrocknete Methan kann direkt der Verbrauchsstelle zugeführt oder in einem Gasometer aufgesammelt werden. Die Ausbeute beträgt 125 Liter.

Die Reinheit des Gases ist von der gleichmässigen Erhitzung abhängig; werden einzelne Teile der Blechflasche überhitzt, so mischt sich dem Methan mehr oder weniger Wasserstoff bei.

Wenn man darauf Wert legt, das Methan absolut wasserstoffrei zu erhalten, so wird es sich in jenem Falle empfehlen, das Gas zum Schluss noch durch ein mit Palladiumasbest beschicktes, auf 100° erhitztes Rohr zu leiten.

III. Aus Aluminiumkarbid[3]).

Man bringe in einen Kolben 20 g Aluminiumkarbid und lasse etwas mehr als die berechnete Menge warmes Wasser zutropfen.

Die Reaktion verläuft anfangs träge, wird aber allmählich infolge der freiwerdenden Wärme ziemlich stürmisch. Infolge des Gehaltes des Aluminiumkarbides an freiem Aluminium und Aluminiumnitrid entweichen mit dem Methan Wasserstoff und Ammoniak. Letzteres bis zu 20 %.

---

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

[2]) Chem. News **29** (1874) 7.

[3]) Compt. rend. **119** (1894) 16; Ber. **27** (1894) 619 Ref.; Chem. Ztg. (1901) 610.

Eigenschaften: Farb- und geruchloses Gas, das mit blasser, nicht leuchtender Flamme brennt. Spez. Gew. 0,559 (bezogen auf Luft). Es lässt sich schwer zur Flüssigkeit verdichten und siedet unter Atmosphärendruck bei — 155 bis — 160°. Mit Luft bildet es ein explosives Gemenge, weshalb man, bevor man es entzündet, aus dem Entwicklungsapparat erst alle Luft verdrängen muss.

Aethan, $H_3C \cdot CH_3$.

Zur Darstellung von reinem Aethan lässt sich die folgende Methode von Sabatier und Senderens[1]) anwenden:

Man leitet über eine ziemlich lange Schicht von reduziertem Nickel (s. unter Hexahydrobenzol), deren Temperatur unterhalb 150° gehalten wird, aus einem Gasometer ein Gemisch von 2 Volumen Wasserstoff und 3 Volumen Aethylen. Das Gas wird zur Entfernung des überschüssigen Aethylens durch einige mit Brom beschickte Waschflaschen und dann noch durch Kalilauge geleitet. Das Nickel bleibt dabei sehr lang reaktionsfähig.

Eigenschaften: Farb- und geruchloses Gas, welches unter 46 Atmosphären Druck bei + 4° flüssig wird. Brennt mit kaum leuchtender, blasser Flamme. Spez. Gew. 1,036 (bezogen auf Luft).

Propan, $H_3C \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

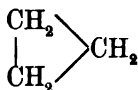
Man bringt nach Köhnlein[2]) in ein starkwandiges Einschmelzrohr 2,5 g wasserfreies Aluminiumchlorid und 9,6 g n-Propyljodid, zieht das Rohr zur Kapillare aus, evakuiert es und schmilzt dann die Kapillare zu. Die Röhre wird nun 3 Stunden lang in einem Bombenofen auf 130—140° erhitzt. Dabei wird der grösste Teil des Propyljodides unter Zersetzung des anderen zu Propan reduziert. Nach dem vollständigen Wiedererkalten stellt man die Röhre, in welcher ein sehr starker Druck vorhanden ist (Vorsicht! Schutzbrille!) vorsichtig in eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz. Das so gekühlte Rohr bringt man dann in eine Mischung von fester Kohlensäure und Aether, worauf es sich ohne Druck öffnen lässt. Die geöffnete Kapillare verbindet man mit einem Schlauch und sammelt das Propan, welches beim Herausnehmen aus der Kohlensäureäthermischung ins Sieden kommt, in einem Gasometer; oder man destilliert das Gas in ein anderes zur Kapillare ausgezogenes Einschmelzrohr, welches mit Kohlensäure-Aether gekühlt ist und schmilzt dann das Rohr zu.

---

[1]) Compt. rend. **124** (1897) 1360.
[2]) Ber. **16** (1883) 560.

Eigenschaften: Geruchloses Gas, welches mit schwach leuchtender Flamme brennt. Das flüssige Propan bildet eine farblose Flüssigkeit, die unter Atmosphärendruck bei —38 bis —39° siedet. Die kritische Temperatur beträgt 102° (kritischer Druck: 59 Atmosphären).

Zyklopropan,



Trimethylen.

1. Willstätter und Bruce[1]) geben in Anlehnung an eine Vorschrift von Gustavson[2]) folgende Methode an zur Darstellung von reinem Trimethylen:

15 g Trimethylenbromid, $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, werden mit 25 ccm 95proz. Alkohol vermischt und mit 3 g Zinkstaub reduziert, ohne dass man das (unreine) Gas sammelt. Dann giesst man die Flüssigkeit ab, versetzt sie mit einigen Tropfen Wasser und lässt sie zu 15 g Zinkstaub tropfenweise zufliessen. Die Reaktion tritt bei 65° ein und wird bei 68—70° heftig. Zur Reinigung des entstandenen Gases von beigemengtem Propylen wird dasselbe mit Permanganat behandelt; darauf wird das Gas durch Kühlen mit einem Aetherkohlensäuregemisch verdichtet.

2. Nach Erdmann[2]) verfährt man folgendermassen: In einem Kolben von ungefähr 1 Liter Inhalt, welcher mit Rückflusskühler versehen ist, werden 100 g Trimethylenbromid mit 160 ccm 96proz. Alkohol, 50 ccm Wasser und 120 g Zinkstaub auf dem Wasserbade vorsichtig unter Umschütteln erwärmt. Bei 50—60° beginnt die Entwicklung von Trimethylen, welche lebhaft, aber regelmässig verläuft. Falls die Reaktion zu stürmisch werden sollte, giesse man kaltes Wasser über den Kolben. Man leitet das aus der oberen Kühleröffnung entweichende Gas durch drei Waschflaschen, von denen die erste mit Alkohol, die zweite mit Wasser, die dritte mit 5proz. Permanganatlösung gefüllt ist, und fängt es dann in einem Gasometer auf. Man erhält etwa 10 Liter Gas. Will man das Trimethylen in flüssigem Zustand aufbewahren, so schliesst man an die Waschflasche mit Permanganat direkt ein mit Chlorkalzium gefülltes Rohr und verdichtet das so getrocknete Gas in einem Einschmelzrohr, welches mit einem Aetherkohlensäuregemisch unter —80° abgekühlt wird.

In flüssigem Zustand muss die Verbindung in einem starkwandigen Gefäss aufbewahrt werden, da sie bei 0° bereits einen Druck von fünf Atmosphären entwickelt.

---

[1]) Ber. **40** (1907) 4456.

[2]) J. prakt. Chem. (2) **36** (1887) 300; **59** (1899) 302; s. a. **76** (1907) 512.

Eigenschaften: Trimethylen ist ein leicht verdichtbares Gas, In der Rotglut lagert es sich in Propylen, $CH_3 \cdot CH = CH_2$, um. Es verbindet sich mit Brom, besonders in Gegenwart von Bromwasserstoff, unter Bildung von Trimethylenbromid; doch verläuft diese Anlagerung viel langsamer als beim Propylen.

Aethylen, $H_2C = CH_2$.

Aethen.

Die Entwicklung des Aethylens aus Alkohol mittels Schwefelsäure geschieht in der beim Aethylenbromid (siehe dort) beschriebenen Weise. Das Gas wird mit Wasser, Natronlauge und konzentrierter Schwefelsäure gewaschen, mit Chlorkalzium getrocknet und von einer geringen Menge einer leicht kondensierbaren Beimengung nach Villard[1]) dadurch befreit, dass man es verflüssigt und dann bei tiefer Temperatur wieder verdampft. Die Verunreinigung bleibt dann zurück.

Eigenschaften: Farbloses Gas, das sich bei sehr starker Abkühlung verflüssigt; die Flüssigkeit erstarrt bei ca. — 181°, das feste Aethylen schmilzt bei — 169°. Siedepunkt — 102,7° bei 757 mm Druck. 1 Volumen Wasser löst etwa 0,25 Volumen Aethylen, 1 Volumen Alkohol etwa 3,5 Volumen. Brennt mit leuchtender Flamme. Bildet mit Sauerstoff ein heftig explodierendes Gemenge.

Propylen, $H_3C \cdot CH = CH_2$.

Propen.

Nach Beilstein und Wiegand[2]) verfährt man zur Darstellung von Propylen in folgender Weise: In einen geräumigen Kolben, der mit einem Rückflusskühler versehen ist, bringt man 3 Teile Phosphorsäureanhydrid und lässt durch einen Scheidetrichter allmählich 4 Teile Propylalkohol zutropfen. Die Reaktion ist anfangs sehr heftig, weshalb der Zusatz des Alkohols sehr langsam erfolgen muss. Der Kolben wird abgekühlt und von Zeit zu Zeit gut durchgeschüttelt, um das Zusammenbacken der gebildeten Phosphorsäure möglichst aufzuheben. Zuletzt kann der Zusatz des Alkohols rascher erfolgen, und schliesslich erwärmt man, solange noch Propylen entweicht. Verbindet man den Rückflusskühler mit einer leeren, gut gekühlten Flasche, so kann man einen Teil des nicht verbrauchten Alkohols wiedergewinnen.

Die Reaktion verläuft glatt, es tritt keine Schwärzung ein und die Ausbeute ist befriedigend.

Zur Reinigung wird das entwickelte Gas durch verdünnte Natron-

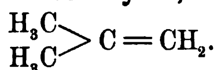
[1]) Ann. Chim. Phys. (7) **10** (1897) 389.

[2]) Ber. **15** (1882) 1498.

lauge und Wasser geleitet und mittels Chlorkalzium (nicht Schwefelsäure!) getrocknet.

Eigenschaften: Schwer verdichtbares, farbloses Gas. 1 Volumen Wasser löst etwa $^1/_2$ Volumen auf; absoluter Alkohol löst 12—13 Volumen; konzentrierte Schwefelsäure 200 Volumen Propylen. Die Lösung in Schwefelsäure gibt, mit Wasser gekocht, Isopropylalkohol.

Isobutylen,

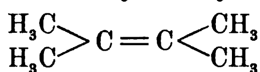


2-Methylpropen; γ-Butylen.

Nach H. Erdmann[1]) werden in einem Rundkolben mit Tropftrichter von $^1/_4$ Liter Inhalt 50 g entwässerte Oxalsäure im Wasserbade auf 80° erhitzt, wobei man allmählich 100 g tertiären Butylalkohol zutropfen lässt. Das entweichende Gas wird durch einen Rückflusskühler von dem dampfförmig mitgerissenen Butylalkohol befreit, in einer mit Eis und Kochsalz gekühlten Bleischlange verdichtet und in einer dahinter eingeschalteten Hofmannschen Vorlage gesammelt. Die Hofmannsche Vorlage muss ebenfalls sehr sorgfältig gekühlt sein; es genügt zwar eine Kältemischung aus gut zerstossenem Eis und Kochsalz, aber bequemer bedient man sich der Mischung von fester Kohlensäure und Aether.

Eigenschaften: Farblose, dünne Flüssigkeit, welche bei —6° siedet. Die Dämpfe riechen eigentümlich ätherisch und wirken schwach betäubend. Das Gas polymerisiert sich leicht, z. B. unter der Einwirkung starker Schwefelsäure.

Tetramethyl-Aethylen,

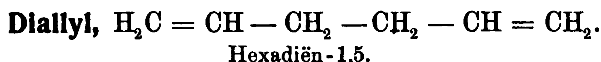


2,3-Dimethyl-propen-2.

Man übergiesst nach Thiele[2]) 40 g Tetramethyläthylenbromid mit 200 ccm Eisessig und trägt allmählich 20 g Zinkstaub ein, wobei die Temperatur des Gemisches auf ca. 15—20° gehalten wird. Steigerung der Temperatur ist sorgfältig zu vermeiden, weil sonst vollständige Polymerisierung des Kohlenwasserstoffes eintritt. Sobald aller Zinkstaub verbraucht ist, wird filtriert, mit viel Wasser verdünnt und das ausgeschiedene Tetramethyläthylen durch eingeleiteten Wasserdampf übergetrieben. Dann wird der Kohlenwasserstoff destilliert, wobei er bis auf einen geringen schwerflüchtigen Anteil konstant bei 73° (bei 760 mm) übergeht. Ausbeute 8—9 g reines Tetramethyläthylen.

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.
[2]) Ber. **27** (1894) 455.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 73°; spez. Gew. 0,712 (bei 0°).



Hexadiën-1,5.

Nach Berthelot und Luca[1]) verfährt man zur Darstellung von Diallyl in folgender Weise:

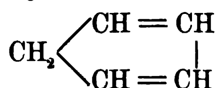
In einen kleinen Kolben bringt man 100 g Jodallyl und 40—50 g von anhaftendem Steinöl gut gereinigtes Natrium in groben Stücken. Hierauf setzt man auf das Kölbchen einen Liebigschen Kühler und erhitzt gelinde.

Das Natrium schmilzt und wirkt sehr regelmässig auf das Jodallyl ein; nach 1—2 Stunden ist die Einwirkung beendet. Der Inhalt des Kolbens wird jetzt 12 Stunden sich selbst überlassen, dann setzt man ein Destillationsrohr auf und destilliert vorsichtig bei gelinder Wärme. Hiebei gehen 15—20 g rohes Diallyl in die Vorlage über, welche aus einem Fraktionskolben mit eingesenktem Thermometer rektifiziert werden. Das bei 58—59,5° Ueberdestillierende ist reines Diallyl.

Statt des Natriums kann man nach Würtz[2]) und nach Griner (Dissertation) Zinn-Natrium anwenden. Man stellt das Zinn-Natrium zu diesem Zweck durch Eintragen von 25 g Natrium in 100 g geschmolzenes Zinn her, gibt das Reaktionsprodukt in eine Kupferflasche, erhitzt am Rückflusskühler im siedenden Wasserbade und lässt 100 g Allyljodid zutropfen. Nach beendeter Reaktion wird noch $^1/_2$ Stunde lang weiter erhitzt und dann das Diallyl abdestilliert.

Eigenschaften: Sehr flüchtige Flüssigkeit von durchdringendem, ätherischem, an Rettich erinnerndem Geruch. Siedepunkt 58—59,5°; spez. Gew. 0,684 (bei 14°).

Zyklopentadiën,



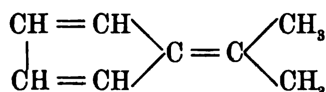
Als Ausgangsmaterial für das Zyklopentadiën dient das käufliche, aus dem Vorlauf des Rohbenzols aus Steinkohlenteer erhaltene Dizyklopentadiën, das bei erhöhter Temperatur entpolymerisiert wird. Man erhitzt in einem Rundkolben, der mit einem entsprechenden Kugelaufsatz versehen ist, Dizyklopentadiën im Oelbade gerade bis zum Sieden (170°) und hält die Substanz auf dieser Temperatur. Es destilliert dann der entpolymerisierte Anteil, der schon bei 41° siedet, beständig ab.

[1]) Ann. **100** (1856) 361.
[2]) Ann. Chim. Phys. (4) **3** (1864) 129.

Für das Arbeiten mit Zyklopentadiën ist wichtig, dass man sich dieses Präparat jedesmal direkt vor der Verwendung herstellen muss, da es beim Stehen rasch in die dimere Form übergeht.

Eigenschaften: Farblose, stark nach Leuchtgas riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 41°. Unlöslich in Wasser, dagegen mischbar mit Alkohol, Aether, Benzol usw. Konzentrierte Schwefelsäure und rauchende Salpetersäure bewirken mit Zyklopentadiën explosionsartige, zur Verkohlung bzw. Verbrennung führende Reaktion.

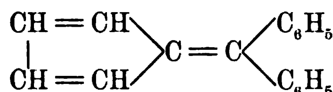
ω, ω-Dimethylfulven,



Nach Thiele[1]) lässt sich Dimethylfulven in folgender Weise erhalten: Zu einer lauwarmen Lösung von 4,6 g Natrium in absolutem Alkohol gibt man unter Vermeidung zu starker Erwärmung ein Gemisch von 13,2 g Zyklopentadiën und 11,6 g Azeton. Die Reaktion ist nach wenigen Minuten beendet. Man giesst in Wasser und destilliert mit Dampf, wobei im Kolben nur wenig Flocken zurückbleiben, während das Dimethylfulven leicht übergeht. Man extrahiert mit wenig Aether und destilliert den Aetherrückstand im Vakuum. Ausbeute: 70—80 % der Theorie.

Eigenschaften: Leuchtend orange gefärbtes Oel von eigentümlichem, an Hydrobenzole erinnerndem, etwas stechendem Geruch, das schon mit Aetherdämpfen merklich flüchtig ist. Siedepunkt 46° bei 11 mm. An der Luft nimmt der Kohlenwasserstoff schnell unter Harzbildung Sauerstoff auf.

ω, ω-Diphenylfulven,



Aus Zyklopentadiën und Benzophenon erhält man Diphenylfulven nach folgender Methode von Thiele: 1 Mol.-Gew. Benzophenon wird in einer Lösung von 1 Atom-Gew. Natrium in der 12—15fachen Menge absoluten Alkohols gelöst. Dazu tropft man in gelinder Wärme 1 Mol.-Gew. Zyklopentadiën. Das Kondensationsprodukt scheidet sich als rasch erstarrendes Oel ab. Aus Petroläther, worin es, wie in allen organischen Lösungsmitteln, leicht löslich ist, kristallisiert es in prächtigen tiefroten Prismen oder (aus konzentrierter Lösung) in grossen, dicken Tafeln.

[1]) Ber. 53 (1900) 671.

Eigenschaften: Tiefrote Prismen oder Tafeln vom Schmelzpunkt 82°, welche schwach wie Azobenzol riechen. In Lösung oxydiert sich das Diphenylfulven nicht so leicht wie das Dimethylfulven. Mit Brom gibt es ein farbloses Dibromid. Versetzt man die Eisessiglösung mit einer Spur Eisessig-Schwefelsäure, so entsteht beim Kochen eine tiefgrüne Färbung.

Azetylen, HC ≡ CH.

Aethin.

Das aus käuflichem Kalziumkarbid entwickelte Azetylen enthält unter anderen Verunreinigungen Kohlenoxyd, Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff. Um es zu reinigen, leitet man den Gasstrom durch Natronlauge, dann durch eine Lösung von 100 g Ferrinitrat, 10 g Kupfersulfat, 10 g Mercurinitrat und 20 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) in 1000 ccm Wasser, die mit 40 Volumprozent einer 20proz. Chlorkaliumlösung vermischt ist[1]), und schliesslich durch eine stark salzsaure Quecksilberchloridlösung. Das Trocknen des Gases geschieht mittels Chlorkalzium.

Eigenschaften: Gereinigtes Azetylengas besitzt einen unangenehmen, lauchartigen, nicht durchdringenden Geruch, der sich wesentlich unterscheidet von demjenigen des aus Kalziumkarbid entwickelten unreinen Gases. Es brennt mit intensiv leuchtender und russender Flamme und bildet mit Luft gefährliche explosive Gemenge. In flüssiger Luft gekühlt erstarrt es zu Kristallen, die bei — 81° schmelzen. Das Gas ist löslich in etwa dem gleichen Volumen Wasser von 18°; besonders reichlich löst es sich in Azeton, das bei 15° etwa 25 Volumen aufnimmt.

Beim Einleiten in ammoniakalische Kupferchlorürlösung oder in ammoniakalische Silberlösung entsteht ein rotbrauner bzw. gelber, in trockenem Zustand explosiver Niederschlag.

Azetylenkupfer, CuC ≡ CCu.

Kupferkarbid.

Die Darstellung von Azetylenkupfer geschieht nach Rupe[2]) in folgender einfachen von Linder gefundenen Weise: 100 g Kupfersulfat und 50 g Kochsalz werden in 300 ccm Wasser aufgelöst; in die filtrierte, noch etwas warme Lösung leitet man Schwefeldioxyd. Nach kurzer Zeit kristallisiert das weisse Cuprochlorid aus. Man lässt absitzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab und wäscht durch Dekantation mit reinem Wasser so oft aus, bis der Geruch nach Schwefeldioxyd nicht mehr wahrnehmbar ist. Die breiige Masse löst man in 400 ccm konzentrierter

[1]) Ber. **32** (1899) 1879.
[2]) J. prakt. Chem. (2) **88** (1913) 80.

wässeriger Ammoniaklösung (25 proz.; spez. Gew. 0,91), lässt im verschlossenen Gefäss 12 Stunden lang stehen und leitet sodann Azetylengas ein, bis keine Kupferverbindung mehr ausfällt. Man wäscht durch Dekantieren so lange aus, bis das Waschwasser nicht mehr alkalisch reagiert, saugt ab und trocknet bei gewöhnlicher Temperatur (nicht bei erhöhter, wegen Explosionsgefahr!) an der Luft.

Eigenschaften: Wirksames, brisantes Azetylenkupfer soll eine rein rotbraune Farbe haben; je dunkler, schwärzer seine Farbe ist, um so weniger wirksam ist es. Es explodiert lebhaft beim Schlagen und Erhitzen, ferner in Berührung mit Salpetersäure, schwefelsaurer Permanganatlösung oder Brom. Ebenso bewirkt Chlorgas Explosion.

Dipropargyl, $HC \equiv C - CH_2 \cdot CH_2 - C \equiv CH$.

Diallylen; Hexadiin-1,5.

Nach einer Vorschrift von H. Erdmann[1]), die sich an eine Methode von Henry anschliesst, verfährt man folgendermassen:

320 g Diallyl-tetrabromid werden fein zerrieben und mit einem grossen Ueberschuss gepulverten Aetzkalis gemischt, in zwei Portionen aus einer Retorte auf dem Sandbade der Destillation unterworfen. Das Destillat, welches aus Dibromdiallyl und einer kleinen Menge Dipropargyl besteht und ungefähr 146 g wiegt, wird nochmals destilliert. Diese Destillation beginnt bei 80°; die Temperatur steigt allmählich bis 150°, und es macht sich eine Zersetzung der Flüssigkeit bemerkbar. Man führt deshalb die Destillation im Vakuum zu Ende. Bei einem Druck von 40 mm Quecksilber steigt die Siedetemperatur bis auf 135°. Im Rückstand bleibt eine beträchtliche Menge einer harzigen Substanz.

Das als Destillat erhaltene Gemisch von Dipropargyl und Dibromdiallyl wird mit einem grossen Ueberschuss alkoholischen Alkalis in einem Kolben mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade 5 Stunden erhitzt. Auf Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Flüssigkeit scheidet sich ein braunes Oel ab, welches schwerer als Wasser ist. Dieses Oel, welches ein Gemisch von Dipropargyl und Dibromdiallyl ist, wird nun destilliert. Zuerst geht eine Flüssigkeit über, welche leichter als Wasser ist, sodann eine schwerere. Letztere wird wiederholt destilliert, bis sie bei 80° anfängt zu sieden; das von 80—140° Uebergehende wird mit der Flüssigkeit, welche leichter als Wasser ist, vereinigt. Aus den vereinigten Substanzen wird, nachdem sie über Chlorkalzium getrocknet sind, durch Fraktionieren das reine Dipropargyl vom Siedepunkt 80—85° erhalten. Das so erhaltene Dipropargyl bringt man durch eine Kältemischung aus Kohlensäure und Aether auf — 60°, giesst das Flüssiggebliebene von

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

den Kristallen ab, lässt die Kristalle schmelzen und reinigt sie durch nochmalige Kristallisation bei — 20°.

Will man aus einem nicht mehr ganz frischen Präparat das noch vorhandene reine Dipropargyl wieder isolieren, so kann man nach Brühl[1]) so verfahren, dass man den Kohlenwasserstoff ohne jegliche Erwärmung im Vakuum unter Einleiten eines langsamen Luftstromes wiederholt destilliert. Wegen der Flüchtigkeit der Substanz im Vakuum muss man dabei ein langes, in eine Kältemischung eingebettetes Schlangenrohr als Kühlrohr verwenden und auch die Vorlage gut kühlen.

Eigenschaften: Intensiv riechende Flüssigkeit, die bei etwa 85° siedet, das spez. Gew. 0,8049 (bei 20°) besitzt und sich sehr rasch (teilweise schon in einigen Stunden) polymerisiert. Aus ammoniakalischer Kupferlösung scheidet sie ein zeisiggelbes, amorphes Kupfersalz ($Cu_2C_6H_4 + 2H_2O$) ab, das trocken bei 100° verpufft. Mit ammoniakalischer Silberlösung entstehen sehr explosive Fällungen. Jod-Jodkaliumlösung wird entfärbt.

Chlormethyl, CH_3Cl.

Monochlormethan; Methylchlorid.

Zur Darstellung von Chlormethyl löst man nach Groves[2]) 1 Teil wasserfreies Chlorzink in 2 Teilen Methylalkohol, bringt die Lösung in einen mit Rückflusskühler versehenen Kolben, erhitzt zum Sieden und leitet einen kräftigen Strom von trockenem Chlorwasserstoff ein. Das Gaseinleitungsrohr soll dabei bis nahe auf den Boden des Kolbens reichen. Der Methylalkohol wird dabei vollständig in Chlormethyl übergeführt, während seine Verunreinigungen sich in eine schwarze teerige Masse verwandeln. Das aus dem Kühler entweichende Gas wird mit Wasser von Salzsäure und Alkohol befreit, mittels Chlorkalzium getrocknet und in einer Kältemischung aus fester Kohlensäure und Aether verdichtet.

Um ständig einen beliebig zu regulierenden Strom von Chlormethylgas zur Verfügung zu haben, leitet man die Verbindung in Alkohol, welcher reichliche Mengen des Gases löst. Lässt man diese Lösung nachher in Wasser tropfen, so wird das Gas in regelmässigem Strom wieder abgegeben.

Eigenschaften: Farbloses, ätherisch riechendes, mit grüngesäumter Flamme brennendes Gas. Es lässt sich zu einer bei etwa — 21° siedenden Flüssigkeit verdichten. Erstarrt bei sehr starker Abkühlung zu einer bei — 103,6° schmelzenden festen Masse. 1 Vol. Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur 4 Vol. Chlormethyl; 1 Vol. Alkohol löst 35 Vol.; 1 Vol. Eisessig 40 Vol.

---

[1]) Ber. **25** (1892) 2642.

[2]) Ann. **174** (1874) 378.

Brommethyl, CH_3Br.

Monobrommethan; Methylbromid.

Für die Darstellung von Brommethyl gibt H. Erdmann[1]) folgende sehr brauchbare Vorschrift:

218 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,835 werden zu 150 ccm Methylalkohol in einer Schale unter kräftigem Umrühren schnell zugegeben. Nach dem Erkalten fügt man, wieder unter sorgfältigem Umrühren, 150 ccm Eiswasser zu und giesst die Mischung zu 200 g Bromkalium, die sich in einem Kolben von 2 Liter Inhalt befinden. Der Kolben wird mit einem dreifach durchbohrten Kork geschlossen, der ein Steigrohr, ein Thermometer und einen mit Rückflusskühler versehenen Vorstoss trägt. Man erwärmt gelinde auf den kleinen Flammen eines Gasofens.

Das gasförmig entwickelte Methylbromid gelangt durch ein an das obere Ende des Kühlers angesetztes, abwärts führendes Rohr in ein mit gebranntem Marmor beschicktes Trockenrohr und wird sodann in einer sorgfältig hergestellten Kältemischung aus Eis und Kochsalz verdichtet.

Eigenschaften: Farbloses, angenehm ätherisch riechendes Gas von brennendem Geschmack. Lässt sich leicht zu einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit verdichten, die bei 4,5° siedet und bei 0° das spez. Gew. 1,732 besitzt.

Jodmethyl, CH_3J.

Monojodmethan; Methyljodid.

Man lässt am einfachsten nach Weinland und Schmid[2]) zu einer Lösung von 100 g Jodkalium im gleichen Gewicht Wasser unter schwachem Erwärmen 80 g Dimethylsulfat zutropfen. Es destilliert dann nahezu die theoretische Menge Jodmethyl in reinem Zustand ab (79 g statt 85 g).

Eigenschaften: Farblose, eigentümlich riechende Flüssigkeit, welche bei 42,8° siedet und bei 0° das spez. Gew. 2,3346 besitzt. In allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol. 1 Vol. Methyljodid löst sich in 125 Vol. Wasser von 15°. Beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Gefäss auf 100° tritt Umwandlung in Methylalkohol und Jodwasserstoff ein.

---

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

[2]) Ber. **38** (1905) 2327.

Methyljodidchlorid, $CH_3 \cdot JCl_2$.

Zur Darstellung von Methyljodidchlorid verfährt man nach Thiele und Peter[1]) folgendermassen:

0,75 g Chlor, in 16 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst, werden mit 10 ccm trockenem Petroläther vermischt, mit Kohlensäure-Aether-Gemisch gut gekühlt und zu einer ebenso vorgekühlten Lösung von 1,5 g farblosem Jodmethyl in 10 ccm Petroläther gegossen. Es scheidet sich dann Methyljodidchlorid massenhaft als schwerer Niederschlag aus. Man saugt unter Vermeidung jeder Erwärmung ab, wäscht mit leichtflüchtigem Petroläther und bringt den Niederschlag auf einen vorgekühlten Tonscherben, der in einem mit Kohlensäure gekühlten Becherglas liegt.

Zur Filtration dient zweckmässig ein mit Kohlensäure-Aether-Gemisch umgebener Vorstoss, in welchem eine kleine Siebplatte und eine Filterscheibe liegen. Durch beide geht von oben herab ein Platindraht, dessen unteres Ende zu einer Kugel zusammengeschmolzen ist, während das obere über den Vorstoss ragt und als Handhabe dient, um Filter und Niederschlag herauszuheben. Auf den Vorstoss setzt man während des Absaugens mittels eines Stopfens einen Trichter, der auf einer Siebplatte eine Schicht fester Kohlensäure enthält, um die eingesaugte Luft zu kühlen und zu trocknen.

Eigenschaften: Pulveriger, ganz schwach gelblicher Niederschlag. In einer Kohlensäure-Aether-Mischung unverändert haltbar. Zersetzt sich sehr rasch bei höherer Temperatur, manchmal unter deutlich hörbarem Knacken, in Chlorjod und Chlormethyl. Zersetzungspunkt —28°.

Methylenbromid, CH_2Br_2.

Dibrommethan.

Nach Henry[2]) werden 100 g Methylenjodid mit Wasser übergossen und mit 40 ccm Brom versetzt. Unter bedeutender Wärmeentwicklung vollzieht sich die Umsetzung. Das gebildete Bromjod entfernt man durch Waschen mit Kalilauge. Das zurückbleibende Oel wird getrocknet und destilliert.

Ausbeute: 62 g (statt 65 g).

Eigenschaften: Farblose, leicht bewegliche, angenehm chloroformartig riechende Flüssigkeit, die unter einem Druck von 756 mm bei 98,5° siedet (Quecksilbersäule im Dampf). Spez. Gew. 2,493 bei 0°.

---

[1]) Ann. **369** (1909) 150.

[2]) Ann. chim. phys. (5) **30** (1883) 268.

Methylenjodid, CH_2J_2.

Dijodmethan.

Methylenjodid lässt sich nach einer Methode von Baeyer[1]) in folgender Weise darstellen:

In einen Kolben von 1 Liter Inhalt mit seitlichem Ansatz bringt man 120 ccm Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° (57% HJ) und 50 g Jodoform, verschliesst mit einem Kautschukstopfen und erhitzt zum Sieden. Das seitliche Ansatzrohr führt zu einem möglichst weiten Kühler, dessen oberes Ende mit zwei Waschflaschen in Verbindung steht, die, mit wenig Wasser beschickt, zur Absorption des gebildeten Jodwasserstoffes dienen. Wenn die Reaktion unter Freiwerden von Jod begonnen hat, trägt man unter Lüftung des Gummistopfens vorsichtig und in sehr kleinen Stücken 1,5 g weissen Phosphor ein. Sobald nach längerem Kochen sich die Flüssigkeit nicht mehr braun färbt, setzt man wieder auf einmal 100 g Jodoform und allmählich die entsprechenden 3 g Phosphor zu, erhitzt bis zur Vollendung der Reaktion und fährt mit dem Jodoform- und Phosphorzusatz fort, bis 450 g Jodoform und 13,5 g Phosphor eingetragen sind. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser, wäscht die schwere Oelschicht im Scheidetrichter noch einmal mit Wasser, trocknet mit festem Kaliumkarbonat und destilliert unter vermindertem Druck.

Eigenschaften: Gelbliche, ölige Flüssigkeit, die unter Atmosphärendruck bei 180—182° mit geringer Zersetzung siedet und bei + 5° das spez. Gew. 3,342 hat. Riecht chloroformartig und schmeckt süss. Erstarrt bei + 2° zu einer blätterig kristallinischen Masse, die bei + 5° schmilzt.

Chloroform, $HCCl_3$.

Trichlormethan.

Chloroform wird von der Technik im grossen fabriziert. Seine präparative Darstellung im kleinen ist unlohnend.

Eigenschaften: Klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch und süsslichem Geschmack. Es siedet bei 60—62° und besitzt das spez. Gew. 1,485—1,489. Durch Zusatz von 1% Alkohol erhöht sich die Beständigkeit des Chloroforms wesentlich. In Wasser ist es nur wenig löslich, mit Alkohol, Aether, Fetten und ätherischen Oelen ist es in jedem Verhältnis mischbar, nicht aber mit konzentrierter Schwefelsäure oder Glyzerin.

[1]) Ber. 5 (1872) 1095.

Prüfung[1]).

Gehalt an Säure. Man schüttelt 20 ccm Chloroform mit 10 ccm destilliertem Wasser aus. Das Wasser darf Lackmuspapier nicht röten und, auf verdünnte Silbernitratlösung geschichtet, keine Trübung hervorrufen.

Chlor. Beim Schütteln von Chloroform mit Jodzinkstärkelösung darf keine Bläuung eintreten.

Fremde Chlorverbindungen. 20 ccm Chloroform sollen bei häufigem Schütteln mit 15 ccm Schwefelsäure in einem 3 cm weiten, vorher mit Schwefelsäure gespülten Glas mit Glasstöpsel innerhalb einer Stunde die Schwefelsäure nicht färben.

Phosgen und Fuselöle. Phosgen macht sich durch seinen erstickenden Geruch bemerkbar. Bestes Filtrierpapier, mit Chloroform getränkt, darf nach dem Verdunsten des letzteren keinen Geruch mehr abgeben.

Bromoform, $CHBr_3$.

Tribrommethan.

In Anlehnung an eine Vorschrift von Günther[2]) empfiehlt H. Erdmann[3]) folgende Arbeitsweise zur Darstellung von Bromoform:

In einen weithalsigen Kolben, der auf einem Strohkranz in einem auf 50° erwärmten Wasserbade steht, bringt man 60 ccm Azeton und 300 ccm einer 20proz. Sodalösung (berechnet auf wasserhaltiges Salz). Man verschliesst den Kolben mit einem dreifach durchbohrten Kork, welcher ein Steigrohr, einen bis unter das Niveau der Flüssigkeit reichenden Hahntrichter mit Tropfenzähler und ein kurzes Glasrohr trägt; letzteres ist mit einem Gummischlauch verbunden, welcher zu einer mit Natronlauge gefüllten Flasche führt und durch einen Quetschhahn abgeschlossen werden kann. Der Hahntrichter wird mit etwa 150 ccm Brom beschickt, welches man allmählich unter Umschütteln in die warme alkalische Flüssigkeit eintropfen lässt, wobei sich bald unter Trübung Bromoform abscheidet. Sobald das Brom von der Lösung nicht mehr entfärbt wird, lässt man gleichzeitig durch das zweite Zulaufrohr konzentrierte Natronlauge eintropfen mit der Vorsicht, dass die Flüssigkeit nie zu stark alkalisch wird. Es lässt sich dies daran kontrollieren, dass beim Abstellen des Natronzulaufs die Flüssigkeit sofort wieder die Farbe des Broms annimmt.

---

[1]) Kommentar z. Deutsch. Arzneibuch, 5. Ausgabe (1910) I, 368.

[2]) Arch. Pharm. (3) **35** (1887) 375.

[3]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

Die Temperatur muss konstant auf 50° gehalten werden. Man wäscht das gebildete Bromoform mit Wasser, entwässert mit Chlorkalzium, schüttelt mit konzentrierter Schwefelsäure und rektifiziert im Kohlensäurestrome.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit von süssem, chloroformartigem Geruch, die bei 7,8° erstarrt, in reinem Zustand sich in wenigen Stunden braun färbt und bei 0° das spez. Gew. 2,834 zeigt. Die Verbindung siedet unter Atmosphärendruck bei 150,5°; durch Gegenwart von Wasser wird der Siedepunkt bedeutend heruntergedrückt. Das käufliche Bromoform enthält etwa 4% Alkohol und ist haltbar.

Jodoform, HCJ_3.

Trijedmethan.

Nach R. Rother[1]) werden 32 Teile Jod, 32 Teile Kaliumkarbonat, 16 Teile Alkohol (95%) und 80 Teile Wasser bis zur Entfärbung erwärmt, die klare Flüssigkeit abgegossen, die abgeschiedenen Kristalle von Jodoform gesammelt und das davon ablaufende Filtrat mit 16—24 Teilen Chlorwasserstoffsäure unter Hinzufügen von 2—3 Teilen Kaliumdichromat versetzt. Darauf wird mit Kaliumkarbonat neutralisiert und überdies 32 Teile desselben eingetragen, zugleich mit 6 Teilen Jod und 16 Teilen Alkohol. Nach der Einwirkung im Wasserbade wird das Produkt wie oben behandelt, wodurch man neue Mengen Jodoform erhält. Die präparative Darstellung von Jodoform im Laboratorium ist jedoch nicht lohnend.

Eigenschaften: Zitronengelbe, hexagonale, glänzende Kristallblättchen oder säulenförmige Prismen von safranartigem Geruch. Bei 115° schmelzen die Kristalle zu einer braunen Flüssigkeit, die sich bei höherem Erhitzen zersetzt. Spez. Gew. ca. 2,000. Löslich in 14000 Teilen Wasser von 15°, in 15 Teilen 90proz. Alkohol, in 10 Teilen siedendem Alkohol, in 5,2 Teilen Aether; ferner löslich in Chloroform, Petroläther, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff. Vor direktem Sonnenlicht muss Jodoform geschützt werden.

Prüfung[2]).

Man schüttelt 1 g Jodoform mit 10 ccm Wasser eine Minute lang und filtriert. Das Filtrat darf nicht gelb sein (Pikrinsäure); es darf mit Silbernitrat nur eine geringe Trübung geben; es darf mit Bariumnitratlösung keine Trübung geben (Alkalikarbonate; Sulfate).

---

[1]) Pharm. J. (3) **4**, 593; J. B. 1874, 317; s. auch Pharm. C.-H. **23** (1882) 419.

[2]) Kommentar z. Deutsch. Arzneibuch, 5. Ausgabe (1910) I 700.

Tetrabromkohlenstoff, CBr_4.

Tetrabrommethan.

Man erhitzt nach Bolas und Groves[1]) 2 Teile Schwefelkohlenstoff, 14 Teile Brom und 3 Teile Jod zusammen in einem geschlossenen Rohr 96 Stunden lang auf 150°, schüttelt das Reaktionsprodukt dann mit einem Ueberschuss von Natronlauge durch, nimmt mit Aether auf, filtriert die ätherische Lösung und destilliert den Aether ab. Der Rückstand wird zur Entfernung etwa noch vorhandenen Schwefelkohlenstoffes einige Zeit im Wasserbade auf 100° erhitzt und durch Umkristallisieren aus Alkohol vollständig wieder in farblosen Kristallen erhalten. Ausbeute fast 70 % der Theorie.

Eigenschaften: Farblose Tafeln, die bei 92—93° schmelzen. Sdp. 191°. Sublimiert langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur. Wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in siedendem.

Tetrajodkohlenstoff, CJ_4.

Tetrajodmethan.

I. Aus Borjodid.

Zur Darstellung von Tetrajodkohlenstoff empfiehlt H. Erdmann[2]) folgende Form der Ausführung einer von Moissan stammenden Methode:

Trockenes amorphes Bor, welches man am bequemsten nach Gattermann[3]) aus Borax und Magnesiumpulver herstellt, wird in einen Kolben gefüllt und in einem Oelbade von 200° unter Ueberleiten trockenen Wasserstoffes erhitzt, um die letzten Spuren von Feuchtigkeit zu entfernen. Nach dem Erkalten füllt man 8 g Bor in ein Rohr aus Kaliglas (Verbrennungsrohr), verteilt das Pulver gleichmässig in der Röhre und leitet einen Strom von Jodwasserstoffsäure darüber, welchen man aus 350 g Jod mit Phosphor entwickelt und durch ein mit porösem Jodkalzium gefülltes Rohr sorgfältig von jeder Spur von Feuchtigkeit befreit hat. Sobald das Rohr mit dem Gase angefüllt ist, erhitzt man das Rohr in einem Glaserschen Verbrennungsofen bis zum eben beginnenden Weichwerden des Kaliglases. Zunächst geht etwas dampfförmiges Jod über, welches man entweichen lässt; dann verbindet man das Ende des Verbrennungsrohres mit Hilfe von Asbestschnur luftdicht mit einer geräumigen, tubulierten, absolut trockenen Vorlage. In dieser Vorlage verdichtet sich nun Bortrijodid (BJ_3) in purpurroten, noch etwas freies Jod enthaltenden Kristallen, während aus einem in den Tubus der Vorlage

[1]) Ann. **156** (1870) 61; ferner Höland, Ann. **240** (1887) 238.

[2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

[3]) Ber. **22** (1889) 195; s. Bd. I (anorg. Teil), S. 286.

eingesetzten Röhrchen fast reines Wasserstoffgas entweicht. Nachdem alles Bor aufgebraucht ist, unterbricht man den Jodwasserstoffstrom und bringt den Inhalt der Vorlage möglichst rasch in ein trockenes grosses Einschmelzrohr von $^1/_4$ Liter Inhalt aus leicht schmelzbarem Glase. Man spült mit 200 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff nach, schmilzt das Rohr zu, erhitzt es 2 Stunden lang auf 80—85° und lässt über Nacht erkalten. Das Rohr ist dann mit einem Brei roter Kristalle von Jodkohlenstoff angefüllt, welche man absaugt, mit wenig Tetrachlorkohlenstoff auswäscht und im Vakuum über Paraffin und Natronkalk trocknet. Das trockene Produkt wird in einer Reibschale mit Natriumdisulfitlösung verrieben, wodurch beigemengtes Jod in Lösung geht und der Tetrajodkohlenstoff sich heller färbt. Man saugt ihn ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet im Vakuum über Natronkalk und Schwefelsäure. Besonders schön kristallisiert erhält man das Produkt, wenn man es in einem evakuierten und zugeschmolzenen Kolben auf dem Wasserbade erhitzt. Der Tetrajodkohlenstoff sublimiert dabei sehr langsam in durchsichtigen hellrubinroten Kristallen. Die Ausbeute entspricht nach Moissan, wenigstens was die Umsetzung von Borjodid mit Tetrachlorkohlenstoff anbetrifft, nahezu der theoretischen. Aus 8 g Bor sollten der Theorie nach 260 g Tetrajodkohlenstoff entstehen.

II. Aus stark alkalischer Jodkaliumlösung, Azeton und Natriumhypochlorit.

Lantenois[1]) empfiehlt folgende einfache Vorschrift: Man fügt zu einer stark alkalischen Jodkaliumlösung, welche Azeton in kleiner Konzentration enthält, bei 80—90° konzentrierte Natriumhypochloritlösung (45 Volum-$^0/_0$). Zur Reinigung behandelt man unter sorgfältigem Luftabschluss mit kochendem leicht siedenden Petroläther, welcher das Jodoform löst. Umkristallisieren aus Benzin liefert dann sehr reinen Tetrajodkohlenstoff. 100 g Benzin lösen beim Sdp. 19,04 Tetrajodkohlenstoff, bei 16° 10,28 g.

Eigenschaften: Rubinrote, reguläre Oktaeder vom spez. Gew. 4,32 bei 20°.

Chloräthyl, $H_3C \cdot CH_2Cl$.

Aethylchlorid; Monochloräthan.

Zur Darstellung von Chloräthyl im Laboratorium empfiehlt sich eine von Krüger[2]) modifizierte Methode von Grove[3]).

Man übergiesst in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben 250 g wasserfreies Chlorzink mit 500 ccm 95proz. Alkohol und erhitzt

[1]) J. Pharm. Chim. (7) **10** (1914) 185.
[2]) J. prakt. Chem. (2) **14** (1876) 195.
[3]) Ann. **174** (1874) 372.

die Lösung auf dem Wasserbade zum Kochen. Durch ein bis nahe zum Boden des Kolbens reichendes Rohr leitet man nun einen lebhaften Strom von Chlorwasserstoffgas, welches man durch Schwefelsäure getrocknet hat, ein. Das Salzsäuregas wird sofort vollständig absorbiert. Zunächst wird die alkoholische Lösung, die durch eine weisse Verbindung (Zinkoxychlorid) getrübt war, klar; dann vergeht noch kurze Zeit, bis eine lebhafte Entwicklung von Chloräthyl beginnt. Das Gas passiert zuerst eine an das obere Ende des Rückflusskühlers sich anschliessende Waschflasche mit Wasser, wo es von Salzsäure befreit wird, und wird dann in zwei mit je 500 ccm 95proz. Alkohols beschickten Woulffschen Flaschen, die durch kaltes Wasser abgekühlt sind, aufgefangen. Beim Erwärmen dieser alkoholischen Lösung gewinnt man leicht Chloräthyl, welches nach dem Waschen mit konzentrierter Schwefelsäure vollkommen rein und trocken ist.

Eigenschaften: Wasserhelle Flüssigkeit, die bei 12,5° siedet und bei 0° das spez. Gew. 0,921 besitzt. Brennt mit grüngesäumter Flamme. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. 100 Teile 95proz. Alkohols lösen bei 21° 48,3 Teile Chloräthyl.

Bromäthyl, $H_3C \cdot CH_2Br$.

Aethylbromid; Monobromäthan.

Für die Darstellung von Bromäthyl gibt H. Erdmann[1]) folgende bewährte Vorschrift:

Zu 1090 ccm 96proz. Alkohol, der sich in einer flachen Porzellanschale befindet, werden unter Umrühren schnell 1090 ccm gewöhnliche konzentrierte Schwefelsäure gefügt. Nach dem Erkalten des Gemisches werden, wieder unter sorgfältigem Umrühren, 750 ccm Eiswasser hinzugefügt. Das Ganze wird dann in einen Sechsliterkolben, in welchem sich 1 kg gepulvertes Bromkalium befindet, unter Umschütteln eingegossen. Der Kolben wird mit einem doppelt durchbohrten Kork geschlossen, der ein Steigrohr und ein kurzes, zum Kühler führendes Knierohr enthält. Der Kolben wird zweckmässig in ein Oel- oder Chlorkalziumbad gesetzt[2]). Der Kühler mündet in einen Vorstoss, welcher senkrecht in ein mit etwas Wasser gefülltes Gefäss taucht. Die Reaktion wird durch langsames Erhitzen eingeleitet; sie verläuft grösstenteils zwischen 110—125° (des Bades), zum Schluss muss jedoch bis auf 160° erhitzt werden. Das erhaltene Bromäthyl (580 ccm) wird durch einen Scheidetrichter sorgfältig vom Wasser getrennt, in einer Kältemischung abgekühlt und so lange

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

[2]) Bei kleineren Mengen kann man auch auf den freien Flammen eines Gasofens erhitzen.

mit konzentrierter Schwefelsäure tropfenweise versetzt, bis sich die Säureschicht als schweres Oel zu Boden setzt. Nun wird wieder im Scheidetrichter getrennt, mit etwas Wasser gewaschen, mit Chlorkalzium getrocknet und auf dem Wasserbade rektifiziert. Es geht fast alles zwischen 38—39° über. Ausbeute: 510 ccm (= 740 g).

Der vorgeschriebene Wasserzusatz ist für das Gelingen der Operation sehr wichtig; unterlässt man ihn, so entweicht der Bromwasserstoff als Gas, bevor er weiter in Reaktion treten kann. Dies hat den weiteren Nachteil zur Folge, dass grössere Mengen von Aethyläther als Nebenprodukt auftreten. Ganz lässt sich die Bildung des Aethyläthers nicht vermeiden; das direkt dargestellte Produkt zeigt, wenn die Reaktion richtig verlaufen ist, ein spez. Gew. von 1,45. Durch die Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure wird dem Bromäthyl der Aether entzogen; durch die Aufnahme des Aethers leichter geworden, schwimmt die Schwefelsäure anfangs auf dem Bromäthyl, bis eine genügende Säuremenge zugegeben ist.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit von angenehmem, obstartigem Geruch. Bromäthyl besitzt den Sdp. 38—39° und das spez. Gew. 1,47—1,48. (Wird ein niedrigeres spez. Gew. beobachtet, so enthält das Produkt Aethyläther.)

Reines Bromäthyl muss neutral reagieren und darf beim Verreiben der Flüssigkeit zwischen den Händen keine Spur eines stechenden oder knoblauchartig riechenden Phlegmas hinterlassen.

Jodäthyl, $H_3C \cdot CH_2J$.

Aethyljodid; Monojodäthan.

Eine von Rieth und Beilstein[1]) stammende Methode der Darstellung von Jodäthyl führt man nach H. Erdmann[2]) folgendermassen aus:

In einem Kolben von $^1/_2$ Liter Inhalt übergiesst man 20 g trockenen roten Phosphor mit 120 ccm Alkohol (96 proz.) und trägt im Laufe einer Stunde 200 g gepulvertes trockenes Jod in kleinen Portionen unter Umschwenken und Abkühlen durch Eiswasser ein. Nachdem alles Jod eingetragen ist, bedeckt man den Kolben mit einem Uhrglas, schüttelt noch von Zeit zu Zeit um und lässt über Nacht stehen. Dann destilliert man aus dem Wasserbade mit vorgelegtem Kühler ab, schüttelt das übergegangene, durch Jod braunrot gefärbte Jodäthyl im Scheidetrichter mit verdünnter Natronlauge, bis es farblos ist, wäscht noch zweimal mit kleinen Mengen Wasser, entwässert mit geschmolzenem, in kleine Stücke

[1]) Ann. **126** (1863) 250.

[2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

zerschlagenem Chlorkalzium und rektifiziert durch Destillation aus dem Wasserbade, wobei die ganze Menge konstant zwischen 71 und 73° übergehen muss. Ausbeute 210—215 g.

Das Präparat muss vor Licht geschützt aufbewahrt werden. Jodäthyl, welches durch Stehen am Licht rötlich bis braun geworden ist, lässt sich durch Schütteln mit einem Tropfen Quecksilber oder besser durch Digerieren mit etwas molekularem Silber wieder entfärben.

Eigenschaften: Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Sdp. 72°. Spez. Gew. 1,975 bei 0°.

Aethylenchlorid, $ClH_2C \cdot CH_2Cl$.

1, 2-Dichloräthan.

Nach Limpricht[1]) verfährt man folgendermassen: Man füllt eine tubulierte Retorte mit einem Gemisch von 2 Teilen Braunstein, 3 Teilen Kochsalz, 4 Teilen Wasser und 5 Teilen konzentrierter Schwefelsäure (letztere werden vorher gemischt und erkalten gelassen) zur Hälfte an. In dem Tubus befestigt man mittels eines Korkes ein Glasrohr, das etwa 1 cm tief in die Mischung eintaucht. Als Vorlage dient ein Kolben. Man leitet nun Aethylengas durch das Glasrohr ein und erwärmt dabei die Retorte nur sehr schwach. Wenn die Darstellung beendet ist, destilliert man mit Benützung eines Kühlers durch stärkeres Erhitzen das Aethylenchlorid ab. Das erhaltene Produkt wird mit Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen, mit Chlorkalzium getrocknet und noch einmal destilliert. Beobachtet man die Vorsicht, dass man erst am Ende der Operation stärker erwärmt, so wird man während des ganzen Prozesses nicht von Chlordämpfen belästigt.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, welche bei 83,5° (korr.) siedet und das spez. Gew. 1,2606 bei 14,4° besitzt.

Aethylenbromid, $BrH_2C \cdot CH_2Br$.

1,2-Dibromäthan.

Nach Gattermann[2]): Eine frisch bereitete und am besten noch warme Mischung von 30 ccm gew. Alkohol (= 25 g) und 90 ccm konzentrierter Schwefelsäure[2]) wird unter Zusatz von 25 g entwässertem Aluminiumsulfat[3]) in einem Rundkolben von etwa 3 Liter Inhalt auf dem Sandbade oder Asbestdrahtnetz allmählich auf 160° erhitzt. Nach Gatter-

[1]) Ann. **94** (1855) 245.

[2]) Gattermann, 14. Aufl. S. 179.

[3]) Compt. rend. **151** (1910) 3921; s. auch E. Erlenmeyer und H. Bunte, Ann. **168** (1873) 64; E. Erlenmeyer, Ann. **192** (1878) 244; H. Erdmann, Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

mann ist es zweckmässig einen dreifach durchbohrten Stopfen zu nehmen und in die dritte Bohrung einen Thermometer einzusetzen, dessen Gefäss fast bis auf den Boden des Kolbens reicht. Sobald eine lebhafte Entwicklung von Aethylen eingetreten ist, lässt man aus einem Tropftrichter eine Mischung von 150 g gew. Alkohol mit 300 g konzentrierter Schwefelsäure zutropfen, so dass eine gleichmässige lebhafte Gasentwicklung ohne Schäumen eintritt.

Das Aethylen wird durch eine mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflasche und durch eine mit verd. Natronlauge gefüllte dreifach tubulierte Sicherheitsflasche geleitet. Das Gas tritt dann in zwei nicht zu enge, wassergekühlte Waschflaschen ein, welche je 25 ccm Brom enthalten, welches mit einer 1 ccm hohen Wasserschicht bedeckt ist. Sobald das Brom entfärbt ist, wird das Rohprodukt in einem Scheidetrichter mit Wasser und Natronlauge versetzt, bis es farblos geworden ist und dann mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit geschmolzenem Chlorkalzium wird es mit einem langen Luftkühlrohr rektifiziert.

Beim Arbeiten ist darauf zu achten, dass während der Entwicklung die Natronlauge in dem mittleren Steigrohr etwa 20—30 cm über das innere Niveau steigen muss. Ist dies nicht der Fall, so ist der Apparat undicht.

Eigenschaften: Farblose, ölige, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 130° siedet und bei 11° das spez. Gew. 2,191 besitzt. In der Kälte erstarrt es kristallinisch und schmilzt bei 9,5°.

Aethylenjodid, $JH_2C \cdot CH_2J$.

1,2-Dijodäthan.

Nach Semenoff[1]) rührt man gepulvertes Jod mit absolutem Alkohol zu einem Brei an und leitet unter fortwährendem Umschütteln Aethylengas in das Gemisch. Von Zeit zu Zeit setzt man der Masse wieder neues Jod zu. Zum Schluss saugt man das Produkt ab, wäscht es mit etwas kaltem Alkohol aus, stellt bei 50—60° eine gesättigte alkoholische Lösung dar und stellt diese im Dunkeln zur Kristallisation auf.

Eigenschaften: Weisse Säulen oder Tafeln, die bei 81—82° schmelzen. Spez. Gew. 2,07. Zersetzt sich ziemlich rasch am Licht.

n-Propyljodid, $H_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2J$.

1-Jodpropan; n-Jodpropyl.

Nach Pierre und Puchot[2]) werden in eine mit Rückflusskühler und Tubus versehene Retorte 100 g n-Propylalkohol und 185 g Jod ge-

[1]) J. B. 1864, 483; Z. Chem. 1864, 673.
[2]) Ann. **163** (1872) 270.

bracht. Hiezu fügt man durch den Tubus 15 g weissen Phosphor in sehr kleinen Portionen. Bei jedesmaligem Zusatz von Phosphor tritt eine lebhafte Reaktion ein, während die Farbe der Flüssigkeit heller wird. Nach vollständigem Eintragen des Phosphors hat sich die Flüssigkeit in zwei Schichten geteilt, von denen die untere hauptsächlich aus Propyljodid besteht. Dieses wird mit einem Seheidetrichter getrennt, mit Wasser, dann mit Sodalösung gewaschen, über Chlorkalzium getrocknet und rektifiziert. Ausbeute 236 g Rohprodukt (theoretisch 270 g).

Eigenschaften: Süsslich riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 102,2° (korr.). Spez. Gew. 1,784 bei 0°.

Isopropyljodid, $H_3C \cdot CHJ \cdot CH_3$.

2-Jodpropan.

Nach Markownikoff[1]) verfährt man in folgender Weise: Man bringt in eine Retorte 300 g Jod, 200 g Glyzerin (spez. Gew. 1,25) mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, und setzt dann nach und nach 55 g weissen Phosphor hinzu. Jedes Stückchen Phosphor reagiert im Anfang sehr stark und bisweilen mit Feuererscheinung. Wenn so ungefähr $^1/_3$ von der angegebenen Quantität des Phosphors bei häufigem Schütteln der Flüssigkeit eingetragen ist, geht alles Jod in die Lösung über und der übrige Teil des Phosphors kann dann in grösseren Portionen zugesetzt werden. Die Flüssigkeit erwärmt sich so sehr durch die Reaktion, dass ein durch Jod gefärbtes Gemenge von Isopropyljodid und Jodallyl in die abgekühlte Vorlage übergeht. Zuletzt erhitzt man das rückständige Gemisch so lange, als noch eine ölige Flüssigkeit überdestilliert. Man bringt die sämtlichen Destillate in die etwas abgekühlte Retorte zurück und destilliert von neuem. Dabei sammelt sich das Isopropyljodid in der Vorlage als ganz farbloses Oel, welches, wenn die Reaktion gut geleitet war, nur sehr wenig Jodallyl enthält. Nach dem Waschen mit Wasser und verdünnter Sodalösung und dem Trocknen über Chlorkalzium geht fast die ganze Quantität des derart dargestellten Präparates bei der Destillation bei 89° über. Um das Produkt von den letzten Spuren des beigemengten Jodallyls zu befreien, sättigt man es mit Jodwasserstoff und lässt über Nacht stehen. Dadurch wird das Jodallyl in Isopropyljodid übergeführt. Waschen, Trocknen und Destillieren geschieht dann wieder wie oben.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 89,5° (korr.) und dem spez. Gew. 1,7109 (bei 15°).

---

[1]) Ann. **138** (1866) 364.

Propylenbromid, $BrH_2C \cdot CHBr \cdot CH_3$.

Gewöhnliches Propylenbromid; 1,2-Dibrompropan.

Nach Mouneyrat[1]) gestaltet sich die Darstellung von Propylenbromid folgendermassen: In einen mit Rückflusskühler versehenen trockenen Kolben bringt man 246 g n-Propylbromid und 220 g Brom (unter Ausschluss jeder Spur Feuchtigkeit). Den Kolben lässt man in ein Wasserbad von 45—50° tauchen und in die Flüssigkeit eine Lösung von 50 g wasserfreiem Aluminiumbromid in 100 g Brom langsam eintropfen. Man erhält das Wasserbad auf der angegebenen Temperatur, bis das gesamte Brom absorbiert ist. Dieser Punkt ist leicht zu erkennen am völligen Verschwinden des braunen Gases im Kolben. Man hört nun sofort mit dem Erwärmen auf und giesst das Reaktionsprodukt in Eiswasser, das mit etwas Bromwasserstoffsäure versetzt ist. Das erhaltene Oel wird nacheinander mit destilliertem Wasser und schwacher Kalilauge gewaschen, dann mit Wasserdampf destilliert und schliesslich mit Chlorkalzium getrocknet. Der Destillation unter gewöhnlichem Druck unterworfen, geht es fast vollständig bei 142° über. Ausbeute etwa 95% der Theorie.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, die bei 141,5—142° siedet. Spez. Gew. 1,9307 bei 18°. Entwickelt mit Zink und Essigsäure, ebenso mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung stürmisch Propylen.

Trimethylenbromid, $BrH_2C—CH_2—CH_2Br$.

1,3-Dibrompropan; n-Propylenbromid.

Die Darstellung von Trimethylenbromid erfolgt nach Erlenmeyer[2]) in folgender Weise: Man sättigt in einem Glas mit gutschliessendem Glasstopfen 100 g Bromallyl bei —16 bis —19° mit Bromwasserstoffgas. Nach vollständiger Sättigung wird der Stopfen aufgesetzt und festgebunden oder mittels einer Klammer festgehalten. Nun wird das Glas aus der Kältemischung herausgenommen und im Dunkeln einer Temperatur von 35—40° ausgesetzt. So oft nun von dem Bromwasserstoff soviel in die Verbindung getreten ist, dass der Glasstöpsel beim Lüften der Klammer nicht mehr gehoben, sondern eingezogen wird, sättigt man rasch wieder unter Abkühlung auf —16 bis —19° mit Bromwasserstoff und setzt dann die Flasche wieder im Dunkeln der obengenannten Temperatur aus. Nach 3 Tagen ist die Reaktion beendet. Das Reaktionsprodukt wird dann durch Destillation gereinigt. Ausbeute nahezu theoretisch.

---

[1]) Compt. rend. **127** (1898) 274.

[2]) Ann. **197** (1879) 181.

Das zur Verwendung kommende Bromwasserstoffgas soll nach C. F. Roth[1]) nicht getrocknet werden, da es sonst nur äusserst langsam reagiert.

Um im Reaktionsprodukt vorhandenes 1,2-Dibrompropan völlig zu entfernen, verfährt man nach Gustavson[2]) so, dass man das Produkt fraktioniert mit Zinkstaub und Alkohol behandelt. Das asym. Dibrompropan wird dabei viel leichter angegriffen. Portionen von je 130 g Trimethylenbromid werden in 95proz. Alkohol gelöst und mit 20 g Zinkstaub versetzt. Sobald das entwickelte Gas verdünnte Permanganatlösung nicht mehr entfärbt, also kein Propylen mehr enthält, sondern nur noch aus Trimethylen besteht, wird die alkoholische Lösung vom Zinkstaub abfiltriert, das Trimethylenbromid mit Wasser ausgefällt, mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 165,25° (unter 755 mm Druck). Spez. Gew. bei 0° 2,017. Gibt beim Erwärmen mit Silberoxyd und Wasser glatt Trimethylenglykol.

Tribromhydrin, $BrH_2C \cdot CHBr \cdot CH_2Br$.

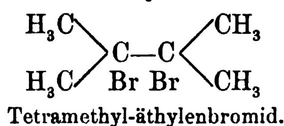
Sym. Tribrompropan; 1,2,3-Tribrompropan.

Man lässt nach H. Erdmann[3]) zu 100 g Bromallyl unter guter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch nach und nach unter Umschütteln aus einem Tropftrichter 50 ccm Brom zufliessen. Trotz der niedrigen Temperatur ist die Einwirkung eine sehr lebhafte; jeder Tropfen Brom bringt eine von einem zischenden Geräusch begleitete Reaktion hervor. Das schliesslich tief rotbraun gefärbte Reaktionsprodukt bleibt dann bis zum nächsten Tag stehen; es wird zu wiederholten Malen mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen, dann von der wässerigen Flüssigkeit sorgfältig geschieden und destilliert. Die innerhalb 200—220° aufgefangene noch schwach rot gefärbte Flüssigkeit erstarrt bei längerem Verweilen in einer Kältemischung fast vollständig strahlig kristallinisch. Der feste, farblose Bodensatz wird von der geringen Menge der schwach rot gefärbten Mutterlauge durch Dekantieren getrennt und dann nochmals destilliert, wobei die zuerst übergehenden, immer noch rötlich gefärbten Tropfen für sich aufgefangen werden. Der beim Siedepunkt des Tribromhydrins überdestillierende Anteil ist vollkommen farblos.

Eigenschaften: Farblose, schwach ätherartig (nicht unangenehm) riechende, neutrale Flüssigkeit, die bei 219—220° siedet und in der Kälte zu farblosen Prismen erstarrt. Spez. Gew. 2,407 (bei 10°).

[1]) Ber. 14 (1881) 1351.
[2]) J. prakt. Chem. 59 (1899) 303.
[3]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

Sym. Tetramethyl-dibromäthan,



Tetramethyl-äthylenbromid.

Nach Thiele[1]) werden 20 g Pinakon (oder 40 g Hydrat) in einem Becherglas geschmolzen und mit 200 ccm bei 0° gesättigter wässeriger Bromwasserstoffsäure übergossen. Die Flüssigkeit erwärmt sich schwach und scheidet eine Menge Dibromid ab. Man lässt 48 Stunden stehen, saugt das grobkörnig ausgefallene Dibromid ab und wäscht es mit Wasser. Ausbeute 30—32 g. Die Bromwasserstoffsäure kann nach dem Sättigen von neuem benutzt werden.

Eigenschaften: Lange Nadeln, welche sehr leicht in Aether, etwas schwerer in Alkohol und Benzol löslich sind. Schmp. 169—170° (nach Eltekow 140°).

Diallyl-tetrabromid, $BrH_2C \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$.

1,2,5,6-Tetrabromhexan.

Zur Darstellung von Diallyltetrabromid verfährt man nach H. Erdmann[2]) folgendermassen: Zwei Waschflaschen, von denen die eine mit 100 g Diallyl, die andere mit 170 ccm Brom beschickt ist, werden durch einen Schlauch miteinander verbunden. An die Flasche mit Brom, welche durch Eis gekühlt wird, schliesst sich ein leeres, mit der Wasserluftpumpe verbundenes Gefäss. Durch Oeffnen der Wasserleitung wird nun ein langsamer Luftstrom durch den Apparat gesaugt, wodurch das Diallyl sich verflüchtigt und in Berührung mit dem Brom kommt. Hiebei entsteht eine ölige Verbindung, welche zuerst durch Erwärmen auf dem Wasserbade, dann durch Stehenlassen über Aetzkalk im Vakuum vom überschüssigen Brom befreit wird. Das erhaltene Bromierungsprodukt erstarrt beim Stehen über Kalk zu einer festen Kristallmasse, die noch nicht einheitlich ist. Man kristallisiert zur Reinigung wiederholt aus verdünntem Alkohol, schliesslich aus Petroläther um und erhält so das reine Diallyltetrabromid vom Schmp. 63°.

Die bei der Reinigung abfallenden alkoholischen Mutterlaugen enthalten eine ölige Verbindung, welche isomer ist mit dem gewöhnlichen Diallyltetrabromid.

Eigenschaften: Kampferartige, vierseitige Säulen vom Schmp. 63°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigsäure und Benzol, schwer löslich in verdünntem Alkohol und in Petroläther. Sdp. 135—140° (unter 8 mm Druck).

---

[1]) Ber. **27** (1894) 455.

[2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

Bromallyl, $H_2C = CH - CH_2Br$.

Allylbromid; Brompropylen.

Nach H. Erdmann[1]) verfährt man folgendermassen: Man beschickt einen Kolben mit 200 ccm Allylalkohol und kühlt mit Eiswasser. Auf den Hals setzt man einen nicht schliessenden Kork, welcher einen Tropftrichter trägt, und lässt unter Umschwenken in dünnem Strahl eine erkaltete Mischung von 200 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 100 ccm Wasser einlaufen. Nach einigen Stunden giesst man die Mischung in einen Kolben von 2 Liter Inhalt, in welchem sich 400 g gepulvertes Bromkalium befinden, unter Umschütteln ein. Der Kolben wird mit einem doppelt durchbohrten Kork geschlossen, der ein Steigrohr und ein kurzes, zum Kühler führendes Knierohr enthält. Der Kühler mündet in einen Vorstoss, welcher senkrecht in ein mit etwas Wasser gefülltes Gefäss taucht. Die Reaktion wird durch langsames Erhitzen auf den kleinen Flammen eines Gasofens eingeleitet. Zum Schluss destilliert man ab, bis keine im Wasser untersinkende Oeltropfen mehr übergehen. Das erhaltene Allylbromid wird mit verdünnter Kalilauge gewaschen, durch einen Scheidetrichter vom Wasser getrennt, mit Chlorkalzium getrocknet und aus dem Wasserbade rektifiziert.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit von irritierendem Geruch, die bei 70—71 ° siedet und bei 15 ° das spez. Gew. 1,436 besitzt.

Jodallyl, $JH_2C - CH = CH_2$.

Allyljodid; 1-Jodpropylen.

Nach H. Erdmann[1]) verfährt man folgendermassen:

In einer trockenen, tubulierten Retorte von $^3/_4$—1 Liter Inhalt werden 143 g bei 175 ° entwässertes Glyzerin mit 100 g getrocknetem, gepulvertem Jod gemischt.

Durch den Tubus der Retorte, welche mit einem Liebigschen Kühler nebst Vorlage versehen ist, führt ein Glasrohr, das die Verbindung mit einem Kohlensäureentwicklungsapparat herstellt. Nachdem die Luft aus dem Apparat durch trockene Kohlensäure verdrängt ist, bringt man zu dem Gemisch durch den Tubulus allmählich und in kleinen Portionen 33 g mit Filtrierpapier wohl abgepressten gelben Phosphor in Form erbsengrosser Stücke. Hiebei muss darauf geachtet werden, dass die Retorte beständig mit Kohlensäure gefüllt ist.

Die ersten Stückchen Phosphor reagieren gewöhnlich schon ziemlich heftig; tritt keine Reaktion ein, so ruft man dieselbe durch vorsichtiges Anwärmen des Gemisches hervor; in der Retorte tritt Feuer-

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

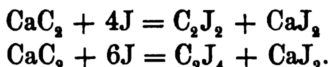
erscheinung auf, es entwickeln sich gelblichrot gefärbte, unangenehm knoblauchartig riechende Dämpfe, und Jodallyl, gemischt mit Wasser, geht in die Vorlage über. Durch weiteres Eintragen von Phosphor wird ein Fortgang der Reaktion erzielt; falls letztere zu heftig wird, muss man die Temperatur des Gemisches durch Einstellen in kaltes Wasser erniedrigen. Im allgemeinen soll die Reaktion so geleitet werden, dass das entstehende Jodallyl in dem Maße, wie es sich bildet, abdestilliert, weil die Reduktion sonst weiter fortschreitet und viel Isopropyljodid, CH_3-CHJ-CH_3, entsteht. Das Destillat besteht aus zwei Schichten, von denen die untere das meist von Jod gelbbraun gefärbte Jodallyl ist. Von jenem befreit man es durch wiederholtes Waschen mit verdünnter Natronlauge und Wasser. Nachdem es von der wässerigen Flüssigkeit im Scheidetrichter getrennt ist, wird es getrocknet und fraktioniert. Die zwischen 98—102° siedende Fraktion ist Jodallyl, welches Isopropyljodid nur in Spuren enthält.

Die Ausbeute beträgt bei 100 g Jod 100—104 g Jodallyl. Soll das Allyljodid vollständig frei sein von Isopropyljodid, so schüttelt man es in alkoholischer Lösung mit Quecksilber. Hiedurch entsteht eine in farblosen Blättchen kristallisierende Quecksilberverbindung, welche, durch Kristallisation aus siedendem Alkohol gereinigt, bei der Destillation mit der berechneten Menge Jod und etwas Alkohol wieder Jodallyl liefert.

Eigenschaften: Farblose, lauchartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 101—102° und dem spez. Gew. 1,789 bei 16°.

Tetrajodäthylen, $J_2C = CJ_2$, und Dijodazetylen, $J \cdot C \equiv C \cdot J$.

Nach H. Biltz[1]) reagiert Kalziumkarbid mit Jod nach folgenden Gleichungen:



$$CaC_2 + 4J = C_2J_2 + CaJ_2$$
$$CaC_2 + 6J = C_2J_4 + CaJ_2.$$

Um die beiden jodierten Kohlenstoffverbindungen in möglichst guter Ausbeute zu erhalten, verfährt man nach Biltz folgendermassen:

50 g Jod werden unter Erwärmen in einer konzentrierten wässerigen Lösung von 25 g Jodkalium grösstenteils gelöst; die Lösung wird in einem kleinen Filtrierstutzen auf etwa 0° abgekühlt. Unter andauerndem Rühren mittels einer Turbine wird nun grob gepulvertes Kalziumkarbid in kleinen Portionen zugesetzt. Alsbald macht sich ein die Schleimhäute heftig reizender, stechender Geruch — herrührend von Dijodazetylen — bemerkbar. Nach kaum einer Viertelstunde ist die Flüssigkeit entfärbt, also kein freies Jod mehr vorhanden.

[1]) Ber. **30** (1897) 1202.

Wie aus den obigen Reaktionsgleichungen hervorgeht, wird eine reichliche Menge Jod durch den Verlauf der Reaktion an Kalzium gebunden; grössere Mengen gehen dadurch verloren, dass ein Teil des Kalziumkarbides mit Wasser sich zu Kalziumhydroxyd und Azetylen umsetzt und das Kalziumhydroxyd sich mit dem freien Jod zu Kalziumjodid und Kalziumjodat verbindet.

Um das an Kalzium gebundene Jod der Reaktion zugänglich zu machen, wird eine warme Lösung von Kaliumjodat in 150 g Wasser zugefügt und nach dem Abkühlen mit Eis eine kleine Menge roher Salzsäure zugefügt, so dass schwach saure Reaktion eintritt und die Masse sich durch etwas in Freiheit gesetztes Jod bräunlich färbt. Jetzt wird wieder etwas Kalziumkarbid eingetragen; wenn Entfärbung eingetreten ist, wieder etwas Salzsäure, dann wieder Kalziumkarbid usf., bis auf weiteren Zusatz von Salzsäure sich nur noch eine minimale Gelbfärbung zeigt. Die Operation ist in 4—5 Stunden beendet.

Die Masse wird nun schwach angesäuert, auf einem grossen Saugtrichter scharf abgesaugt und zur Entfernung der Wasserreste mit ein wenig kaltem Alkohol gewaschen. Aus dem Filtrierrückstand wird das Jodkohlenstoffgemisch mit kochendem Aether ausgezogen; nach dem Abdestillieren des Aethers hinterbleibt eine graugelbliche Masse. Das Abdestillieren des Aethers ist auf einem Wasserbade bei gelinder Temperatur auszuführen, weil das Reaktionsprodukt bei stärkerem und zu langem Erwärmen Neigung zu momentaner Zersetzung zeigt. Ausbeute 84 g.

Das Rohprodukt ist ein Gemisch von Dijodazetylen und Tetrajodäthylen. Die Trennung gelingt dadurch, dass man das Rohprodukt aus Eisessig umkristallisiert, wobei sich nur Tetrajodäthylen ausscheidet; werden von der Mutterlauge etwa zwei Drittel abdestilliert, so kristallisieren aus dem Rückstand noch weitere Mengen aus. Das Dijodazetylen findet sich, da es leicht flüchtig ist, in dem abdestillierten Eisessig. Durch Zusatz von viel Wasser wird es in weissen Flocken, die sich beim Umschütteln zusammenballen, gefällt. Die Flocken werden abfiltriert, durch Abpressen von Feuchtigkeit befreit und aus möglichst wenig Ligroin umkristallisiert, wobei man farblose Nadeln erhält.

Für die Verarbeitung grösserer Mengen empfiehlt sich die Destillation mit Wasser im Vakuum. (Diese Destillation muss unter Druckverminderung ausgeführt werden, weil sonst leicht eine spontane, explosionsartige Zersetzung des Dijodazetylens eintritt.) Etwa 50 g Rohprodukt werden mit 250 ccm Wasser aus einem grossen Fraktionierkolben, an dem ein langer Kühler nebst Vorlage angesetzt ist, auf einem Wasserbade unter ca. 100 mm Druck der Destillation unterworfen. Die Hauptmenge des übergehenden Jodids setzt sich im Rohr des Kühlers in rein weissen Krusten ab, während das Tetrajodäthylen vollkommen zurück-

bleibt. Zum Umkristallisieren des Tetrajodäthylens dient am besten Toluol; wenn nötig reinigt man die Lösung durch Kochen mit trockener Tierkohle.

Eigenschaften: Tetrajodäthylen bildet zitronengelbe, seidenglänzende, sehr dünne Blättchen (aus Eisessig), die bei 187—192° schmelzen. Es ist nicht flüchtig und geruchlos. Unter dem Einfluss des Lichtes wird es rasch zersetzt.

Dijodazetylen bildet kleine, farblose Nadeln (aus Ligroin), von widerlichem, stechendem Geruch, die bei 78° schmelzen. Es ist in den üblichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Es ist ausserordentlich leicht flüchtig, so dass eine kleine Substanzprobe sich bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade rückstandlos verflüchtigt. Am Licht rötet es sich schwach unter Abscheidung von etwas Jod.

Methylalkohol, $CH_3(OH)$.

Holzgeist; Methanol.

Methylalkohol wird grosstechnisch dargestellt.

Um einen von Beimengungen (Azeton, Allylalkohol usw.) völlig freien Methylalkohol zu gewinnen, geht man nach H. Erdmann[1]) am besten von dem sehr leicht rein zu erhaltenden Benzoesäuremethylester aus (s. dort).

400 g Benzoesäuremethylester werden mit 110 g Natriumhydroxyd und 400 ccm Wasser eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Dann wird der Methylalkohol aus dem Wasserbade abdestilliert. Das Destillat trennt sich nach Zusatz von festem Kaliumkarbonat in zwei Schichten. Man hebt den Methylalkohol ab und destilliert ihn nochmals über gebranntem Kalk. Ausbeute 55 g.

Aus dem Destillationsrückstand wird die Benzoesäure durch 300 ccm rohe Salzsäure in der Siedehitze als ein zum Kristallkuchen erstarrendes Oel gefällt, welches nach dem Trocknen sofort wieder zur Darstellung von Methylbenzoat verwendet wird.

Eigenschaften: Neutrale Flüssigkeit, welche unter 765 mm Druck bei 65,6—66,2° siedet und bei 20° das spez. Gew. 0,796 besitzt.

Prüfung.

Nicht flüchtiger Rückstand. 50 ccm des Alkohols dürfen beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen.

Azeton. 1 ccm mit 10 ccm n-Natronlauge versetzt darf auf Zusatz von einigen Tropfen Jodjodkaliumlösung keine Trübung geben (Azeton).

---

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

Azeton, Ameisensäure, Formaldehyd, Allylalkohol usw. Man bringt einige Tropfen Methylalkohol in 10 ccm verdünnte Sodalösung und fügt mit einem Glasstab eine sehr kleine Menge Permanganatlösung hinzu. Es darf nicht sehr rasche Entfärbung eintreten. — 10 ccm Methylalkohol werden mit 100 ccm Wasser verdünnt und mit einigen Tropfen Bromwasser versetzt. Rasche Entfärbung deutet auf Gegenwart von Allylalkohol.

Spez. Gew. wässerigen Methylalkohols bei 15,56° (nach Dittmar und Fonysitt):

Gewichts-% Methylalkohol	Spez.Gew. bei 15,56 %	Gewichts-% Methylalkohol	Spez.Gew. bei 15,56 %	Gewichts-% Methylalkohol	Spez.Gew. bei 15,56 %	Gewichts-% Methylalkohol	Spez.Gew. bei 15,56 %
1	0,99729	38	0,94055	63	0,89133	82	0,84521
2	0,99554	40	0,93697	64	0,88905	83	0,84262
4	0,99214	42	0,93335	65	0,88676	84	0,84001
6	0,98893	44	0,92975	66	0,88443	85	0,83738
8	0,98563	46	0,92610	67	0,88208	86	0,83473
10	0,98262	48	0,92237	68	0,87970	87	0,83207
12	0,97962	50	0,91855	69	0,87714	88	0,82938
14	0,97668	51	0,91661	70	0,87487	89	0,82668
16	0,97379	52	0,91465	71	0,87262	90	0,82396
18	0,97039	53	0,91267	72	0,87021	91	0,82123
20	0,96808	54	0,91066	73	0,86779	92	0,81849
22	0,96524	55	0,90863	74	0,86535	93	0,81572
24	0,96238	56	0,90657	75	0,86290	94	0,81293
26	0,95949	57	0,90450	76	0,86042	95	0,81013
28	0,95655	58	0,90239	77	0,85793	96	0,80731
30	0,95355	59	0,90026	78	0,85542	97	0,80448
32	0,95052	60	0,89798	79	0,85290	98	0,80164
34	0,94732	61	0,89580	80	0,85035	99	0,79876
36	0,94399	62	0,89358	81	0,84779	100	0,79589

Aethylalkohol, $H_3C \cdot CH_2(OH)$.

Gewöhnlicher Alkohol, Weingeist; Spiritus vini.

Der technische Alkohol enthält neben Wasser noch geringe Mengen Fuselöl. Gleichzeitig mit dem Wasser werden dieselben in folgender Weise entfernt:

Eine Flasche aus Schwarzblech von 5 Liter Inhalt wird mit 1 kg gebranntem Marmor in Stücken unter Zufügung von 20 g fein gepulvertem Kaliumpermanganat beschickt. Dann füllt man das Gefäss zu drei Vierteln mit käuflichem absoluten Alkohol an und lässt das Ganze verschlossen

Gehaltstabelle des Alkohols (nach Stampfer):

Spez.Gew. (bei 15 °)	Volum-% Alkohol	Volum-% Wasser	Gewichts-% Alkohol	Spez.Gew. (bei 15 °)	Volum-% Alkohol	Volum-% Wasser	Gewichts-% Alkohol
1,0000	0	100	0,00	0,9328	51	52,78	43,47
0,9985	1	99,05	0,80	0,9308	52	51,74	44,41
0,9970	2	98,11	1,60	0,9288	53	50,74	45,37
0,9956	3	97,17	2,40	0,9267	54	49,74	46,33
0,9942	4	96,24	3,20	0,9247	55	48,74	47,29
0,9928	5	95,30	4,00	0,9226	56	47,73	48,26
0,9915	6	94,38	4,81	0,9205	57	46,73	49,24
0,9902	7	93,45	5,62	0,9183	58	45,72	50,21
0,9890	8	92,54	6,43	0,9161	59	44,70	51,20
0,9878	9	91,62	7,24	0,9139	60	43,68	52,20
0,9867	10	90,72	8,06	0,9117	61	42,67	53,19
0,9855	11	89,80	8,87	0,9095	62	41,65	54,20
0,9844	12	88,90	9,69	0,9072	63	40,63	55,21
0,9833	13	88,00	10,51	0,9049	64	39,60	56,23
0,9822	14	87,09	11,33	0,9026	65	38,58	57,25
0,9812	15	86,19	12,15	0,9002	66	37,54	58,29
0,9801	16	85,29	12,98	0,8978	67	36,51	59,33
0,9791	17	84,39	13,80	0,8954	68	35,47	60,38
0,9781	18	83,50	14,63	0,8930	69	34,44	61,43
0,9771	19	82,60	15,46	0,8905	70	33,39	62,50
0,9761	20	81,71	16,29	0,8880	71	32,35	63,58
0,9751	21	80,81	17,12	0,8855	72	31,30	64,64
0,9741	22	79,92	17,96	0,8830	73	30.26	65,72
0,9731	23	79,09	18,79	0,8804	74	29,20	66,82
0,9721	24	78,13	19,63	0,8778	75	28,15	67,93
0,9711	25	77,23	20,47	0,8752	76	27,09	69,04
0,9700	26	76,33	21,31	0,8725	77	26,03	70,16
0,9690	27	75,43	22,16	0,8698	78	24,96	71,30
0,9679	28	74,53	23,00	0,8671	79	23,90	72,42
0,9668	29	73,62	23,85	0,8644	80	22,83	73,59
0,9657	30	72,72	24,70	0,8616	81	21,76	74,75
0,9645	31	71,80	25,56	0,8588	82	20,68	75,91
0,9633	32	70,89	26,41	0,8559	83	19,61	77,09
0,9620	33	69,96	27,27	0,8530	84	18,52	78,29
0,9607	34	69,04	28,14	0,8500	85	17,42	79,51
0,9595	35	68,12	29,01	0,8470	86	16,32	80,72
0,9582	36	67,20	29,88	0,8440	87	15,23	81,96
0,9568	37	66,26	30,75	0,8409	88	14,12	83,22
0,9553	38	65,32	31,63	0,8377	89	13,01	84,47
0,9538	39	64,37	32,52	0,8344	90	11,88	85,74
0,9522	40	63,42	33,40	0,8311	91	10,76	87,04
0,9506	41	62,46	34,30	0,8277	92	9,62	88,37
0,9490	42	61,50	35,18	0,8242	93	8,48	89,72
0,9473	43	60,58	36,09	0,8206	94	7,32	91,08
0,9456	44	59,54	37,00	0,8169	95	6,16	92,45
0,9439	45	58,61	37,90	0,8130	96	4,97	93,89
0,9421	46	57,64	38,82	0,8089	97	3,77	95,35
0,9403	47	56,66	39,74	0,8046	98	2,54	96,83
0,9385	48	55,68	40,66	0,8000	99	1,28	98,38
0,9366	49	54,70	41,59	0,7951	100	0,00	100,00
0,9348	50	53,72	42,53				

eine Woche lang stehen, indem man täglich einmal umschüttelt. Nun setzt man auf die Oeffnung der Flasche eine Hempelsche Röhre und destilliert über den Flammen eines Volhardschen Gasofens den Alkohol in nicht zu raschem Tempo ab. Die Dämpfe verdichtet man in einem Liebigschen Kühler und fängt das Destillat in einer Flasche auf, die lose mit Watte verschlossen ist. Von dem Destillate kocht man wiederholt 10 ccm mit 1 ccm starker sirupöser Kalilauge und lässt dann 20 Minuten stehen. Tritt keine Gelbfärbung mehr ein[1]), so wird der weiter übergehende Alkohol besonders aufgefangen. Die Destillation wird unterbrochen, wenn noch ungefähr 100 ccm Alkohol sich in der Flasche befinden. Der reine Alkohol ist unter gutem Verschluss, am besten in Kappenflaschen, aufzubewahren, da er sehr hygroskopisch ist.

Eigenschaften: Wasserhelle Flüssigkeit, welche unter 760 mm Druck bei 78,4° siedet. Spez. Gew. bei 15,4° 0,79367. Wasserfreier Alkohol ist äusserst hygroskopisch.

Prüfung.

50 g Alkohol dürfen beim langsamen Verdunsten keinen wägbaren Rückstand hinterlassen. Beim Kochen von 10 ccm Alkohol mit 1 ccm starker sirupöser Kalilauge und 20 Minuten langem Stehen darf keine Gelbfärbung eintreten.

Zur Prüfung darauf, ob Alkohol wasserfrei ist, giesse man 10 ccm desselben auf 1 mg Anthrachinon und etwas Natriumamalgam. Es muss, wenn der Alkohol wasserfrei ist, eine grüne Färbung eintreten, die beim Durchschütteln mit Luft verschwindet. Enthält der Alkohol eine Spur Wasser, so erhält man eine rote Färbung, die beim Schütteln mit Luft verschwindet, bei ruhigem Stehen aber wieder erscheint.

Die elektrische Leitfähigkeit des Alkohols sei nicht grösser als $0,11 \cdot 10^{-10}$—$0,3 \cdot 10^{-10}$.

Natriumäthylat, $H_3C \cdot CH_2ONa$.

Natriumalkoholat.

Zur Darstellung von alkoholischer Lösung von Natriumalkoholat trägt man in Alkohol, der sich in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben befindet, metallisches Natrium ein, in Stückchen bis zur Grösse eines Markstückes. So lange die Lösung noch verdünnt ist, verläuft die Reaktion unter spontaner Wärmeentwicklung sehr lebhaft; später geht die Lösung langsamer von statten, und es muss auf dem Wasserbade

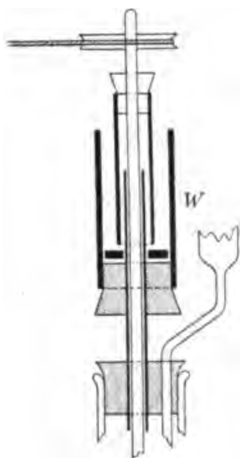
[1]) Die Färbung von alkoholischer Kalilauge rührt nur von den Verunreinigungen des Alkohols her.

erwärmt werden. Aus der warmen konzentrierten Lösung kristallisiert ein Natriumalkoholat, welches Kristallalkohol enthält ($C_2H_5ONa \cdot 2\, C_2H_5OH$).

Zur Darstellung von alkoholfreiem Natriumäthylat kann man sich einer der folgenden Vorschriften bedienen:

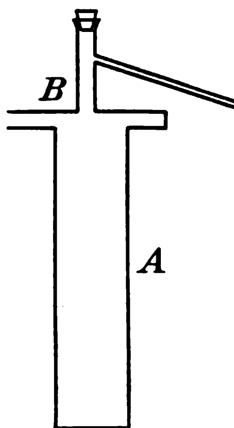
Nach Brühl und Biltz[1]) lässt man Natrium und Alkohol unter Xylol miteinander reagieren. Man bringt zunächst das Natrium in eine sehr fein verteilte Form, was nach Brühl[2]) folgendermassen ausgeführt wird: In einem Rundkolben wird Natrium unter Xylol bis zum lebhaften Sieden des letzteren erhitzt, der Kolben mit einem Kork verschlossen, mit einem Handtuch umwickelt und heftig geschüttelt. Das Metall ver-

Fig. 1.



Aus Ber. 37 (1904) 923.

Fig. 2.



Aus Ber. 22 (1889) 1010.

teilt sich dann zu ungemein feinen Kügelchen. Man kann so 50—60 g Natrium bequem und gefahrlos in einer Portion verarbeiten. Der so erhaltene „Natriumstaub" wird, wenn es sich um grössere Mengen handelt, in einen geräumigen Rundkolben übergeführt. Man fügt noch trockenes Xylol hinzu, so dass auf je 1 Grammatom (23 g) Natrium etwa $^1/_4$ Liter Flüssigkeit vorhanden ist. Der Kolben wird mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen, durch dessen eine Bohrung eine luftdichte Stopfbüchse mit Rührwerk (s. Fig. 1)[3]), durch dessen andere Bohrung ein Rückflusskühler mit Natronkalkverschluss und Tropftrichter hindurchgeführt sind.

---

[1]) Ber. **24** (1891) 649; **37** (1904) 2066.

[2]) Ber. **35** (1902) 3516.

[3]) Der Luftabschluss wird hergestellt, indem man in das Rohr W Oel oder Quecksilber giesst.

Man stellt den Kolben in kaltes Wasser, setzt das Rührwerk in lebhaften Gang und lässt die berechnete Menge des Alkohols (1 Mol.: 1 Atom Na) mit etwa dem doppelten Volumen Xylol verdünnt, langsam zutropfen. Nachdem die äusserst heftige Reaktion nachgelassen hat, ist auch schon fast alles Natrium verzehrt. Um die letzten Spuren zum Verschwinden zu bringen, wird unter beständigem Rühren noch einige Zeit erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion, welche nur wenige Stunden in Anspruch nimmt, ist das von Kristallalkohol völlig freie Alkoholat als schneeweisse, flockige Masse in dem Xylol suspendiert. Man kann es, da es am Glase nicht haftet, sehr bequem und restlos in ein anderes Gefäss überführen. Durch Absaugen auf der Pumpe erhält man es in Form einer konsistenten, mit Xylol durchtränkten Paste.

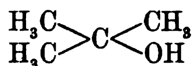
Zur Darstellung grösserer Mengen alkoholfreien Natriumäthylates eignet sich folgendes Verfahren von Claisen [1]: Man benutzt zum Entfernen des Kristallalkohols einen Kupferzylinder A von der aus der Fig. 2 ersichtlichen Form, welcher einige Liter fasst und in ein entsprechend geformtes Oelbad eingesenkt und darin erhitzt wird. Derselbe kann durch eine Asbestzwischenlage und Schrauben mit einem Deckel (B) verbunden werden, an welchem einerseits ein Rohr zum Eingiessen der Natriumäthylatlösung und zum nachherigen Ueberleiten von Wasserstoff, andererseits ein Abzugsrohr für den abdestillierenden Alkohol angelötet ist. Das Auflösen des Natriums geschieht in einem mit Rückflusskühler versehenen Glaskolben, in welchen auch der aus dem Kupferapparat abdestillierende Alkohol immer wieder zurückgegossen und zur Auflösung neuen Natriums verwendet wird. Diese letztere Lösung wird immer wieder in den Kupferapparat nachgefüllt usf., bis dieser mit Natriumäthylat angefüllt ist. Die Temperatur des Oelbades wird schliesslich auf 200° gesteigert, bis kein Alkohol mehr abdestilliert. Das erhaltene Natriumäthylat wird gleich nach der Darstellung in einem heissen Eisenmörser zerstampft und rasch durch ein feines Sieb geschlagen. Wird es nicht sofort weiter verarbeitet, so muss es in zugeschmolzenen Glaskolben aufbewahrt werden.

Eigenschaften: Kristallalkohol enthaltendes Natriumäthylat ($C_2H_5ONa \cdot 2\,C_2H_5OH$) bildet farblose durchsichtige Kristalle, das alkoholfreie Präparat ist ein sehr hygroskopisches, amorphes, gelblichweisses Pulver. Wird von Wasser sofort zersetzt. Beim Stehen an der Luft rötet sich die alkoholische Lösung infolge langsamer Oxydation.

---

[1]) Ber. **22** (1889) 1010.

Tertiärer Butylalkohol,



Trimethylkarbinol.

I. Aus Azeton und Jodmethyl.

Man lässt nach der Methode von Grignard[1]) 1 Volumen Jodmethyl zu der berechneten Menge Magnesiumband (1 Mol. Jodmethyl — 1 Atom Magnesium), das sich in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben unter 4 Vol. absolut trockenem Aether befindet, allmählich eintropfen, so dass die Reaktion nicht zu stürmisch wird, wobei es sich empfiehlt, zur Einleitung der Reaktion zunächst ein Körnchen Jod zu dem Magnesium zu fügen. Ist alles Jodmethyl zugegeben, so fördert man die Auflösung des Metalles noch durch Erwärmen auf dem Wasserbade. Dann lässt man die Flüssigkeit erkalten, und 1 Mol. trockenes Azeton, vermischt mit dem gleichen Volumen Aether, allmählich durch den Tropftrichter zulaufen, und erhitzt noch $^1/_2$ Stunde am Rückflusskühler zum Sieden. Nach dem Erkalten wird durch Zusatz von Eis zersetzt, mittels verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert und der leicht flüchtige Anteil der Flüssigkeit abdestilliert. Das Destillat wird mit viel fester Pottasche versetzt, wobei sich der Tertiärbutylalkohol abscheidet. Er wird nach längerem Digerieren mit frisch geglühter Pottasche durch sorgfältige Fraktionierung gereinigt.

II. Aus Gärungsbutylalkohol.

H. Erdmann[2]) gibt folgende auf Beobachtungen von Butlerow gegründete Vorschrift:

In einem Kolben von 2 Liter Inhalt werden 250 ccm käuflicher Isobutylalkohol mit einem wiedererkalteten Gemisch von 110 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 40 ccm Wasser zusammengebracht und auf einem Volhardschen Gasofen gelinde erhitzt. An den Kolben schliesst sich ein aufsteigender Kühler, um die Dämpfe des unzersetzten Isobutylalkohols, sowie diejenigen der sich reichlich bildenden polymeren Butylene zurückzuhalten. Das aus dem oberen Kühlerende in ganz lebhaftem, regelmässigem Strome entweichende Gas wird durch zwei geräumige Waschflaschen mit Natronlauge von schwefliger Säure befreit und passiert dann einen mit Stücken von gebranntem Marmor angefüllten Zylinder. Das so getrocknete Gas kondensiert man in einer Kühlschlange aus Metall, die durch Kältemischung auf —20° abgekühlt ist, und sammelt das

[1]) C.-B. 1901, II. 623.

[2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

leichtbewegliche flüssige Isobutylen entweder in einer Hoffmannschen Vorlage oder direkt in geräumigen Einschmelzröhren, welche man wechselt, sobald sie zu $^1/_4$ mit dem Kohlenwasserstoff angefüllt sind. Zur Abkühlung dieser Vorlagen bedient man sich am bequemsten der Mischung aus fester Kohlensäure und Aether, indessen genügt auch allenfalls eine sorgfältig hergestellte Kältemischung aus Eis und Kochsalz, da das Isobutylen bei — 6° siedet.

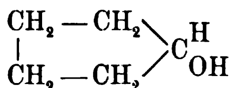
Zu dem in den Röhren gesammelten Isobutylen gibt man sein doppeltes Volumen einer eiskalten verdünnten Schwefelsäure von ganz bestimmter Konzentration, welche man durch Mischen von 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure mit 180 ccm Wasser hergestellt hat. Sobald man diese Säure durch einen Trichter mit langem Halse eingefüllt hat, schmilzt man das zweckmässig schon vor seiner Verwendung an seinem offenen Ende möglichst stark verjüngte Rohr zu. Die so beschickten Röhren werden bei Zimmertemperatur umgeschüttelt, wobei sich bald eine Verminderung des auf der Säure schwimmenden Kohlenwasserstoffs bemerkbar macht; die Auflösung geht allmählich rascher vor sich und ist nach zwei Tagen vollendet, wenn man durch Horizontallegen der Röhren für eine möglichst grosse Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten gesorgt hat. Dabei tritt starke Kontraktion ein, das Volumen der Flüssigkeit vermindert sich beträchtlich. Die so erhaltene Lösung ist farblos und zähflüssig.

Nun destilliert man die Lösung des Isobutylens nach vorhergehender Neutralisation der Schwefelsäure mit Soda. Aus dem Destillate wird das Trimethylkarbinol durch Pottasche abgeschieden, sorgfältig durch längeres Digerieren mit frisch geglühtem Kaliumkarbonat entwässert und fraktioniert.

Eigenschaften: Rhombische Tafeln oder Prismen vom Schmp. 25°. Die Verbindung siedet bei 82,94° (korr.) und besitzt bei 37° das spez. Gew. 0,7792.

Mit Wasser entsteht ein Hydrat der Zusammensetzung $[C_4H_9OH]_2 \cdot H_2O$, welches flüssig ist und bei 80° siedet.

Zyklopentanol,



Pentamethenylalkohol.

Zyklopentanol wird nach einer Methode von Wislicenus und Hentzschel[1]) leicht durch Reduktion von Zyklopentanon mit naszierendem Wasserstoff erhalten. Man mischt das Keton mit seinem gleichen

[1]) Ann. **275** (1893) 322.

Volumen Aether, giesst diese Lösung in einen mit Rückflusskühler verbundenen Kolben auf ein gleiches Volumen Wasser und trägt nach und nach Natrium in kleinen Stücken ein, bis man von letzterem die dem angewandten Keton gleiche Gewichtsmenge zugesetzt hat. Nach der schnell erfolgenden Lösung des Metalles schüttelt man vor neuem Zusatz gut durch, um den Aether wieder möglichst mit Wasser zu sättigen. Die ätherische Schicht wird schliesslich von der Natronlösung getrennt, mit entwässerter Pottasche getrocknet, der Aether abdestilliert und das zurückbleibende Oel der Rektifikation unterworfen. Die Hauptmenge geht von 135—145° über, dann steigt das Thermometer schnell bis auf 230°, um sich wieder langsam bis 260° und höher zu erheben. Aus den zwischen 145° und 230° übergehenden Anteilen kann noch ziemlich viel von niedrigerem Siedepunkt abgeschieden werden. Die den Alkohol enthaltenden Hauptfraktionen sind um so grösser, je sorgfältiger man während der Einwirkung des Natriums die Aetherschicht mit Wasser gesättigt hält. Ohne Schwierigkeit gelingt es, aus den zwischen 135° und 145° übergehenden Anteilen in nur wenig geringerer Menge ein farblos, bei 139° konstant siedendes Oel herauszufraktionieren, welches das reine Zyklopentanol darstellt.

Eigenschaften: Farbloses, in Wasser sehr wenig lösliches Oel, das eigentümlich, an Amylalkohol erinnernd, riecht. Spez. Gew. bei 21,5° 0,9395; Sdp. 139°. Wird durch erwärmte verdünnte Salpetersäure heftig oxydiert und direkt in Glutarsäure neben wenig Bernsteinsäure umgewandelt.

Allylalkohol, $H_2C = CH - CH_2OH$.

Propenol.

Zur Darstellung von Allylalkohol eignet sich eine Methode von Tollens[1]), nach welcher man Glyzerin mit Oxalsäure erhitzt. Da ganz reine Oxalsäure ziemlich teuer ist, verwendet man gewöhnliches Handelspräparat und macht einen Zusatz von Salmiak. Reagiert nach dem Erhitzen auf 260° die hinterbleibende Flüssigkeit alkalisch, so ist zu wenig, bräunt sich das Glyzerin stark beim Erhitzen, so ist zu viel Salmiak vorhanden.

2 kg käufliches Glyzerin werden mit $^1/_2$ kg gewöhnlicher (aber ziemlich aschefreier) Oxalsäure unter Zusatz von 6 g Chlorammonium in einem schräg stehenden, 4—5 Liter fassenden Rundkolben mit eingesenktem Thermometer auf den Flammen eines Gasofens erhitzt. Die entweichenden Dämpfe kondensieren sich in einer Vorlage, an die sich

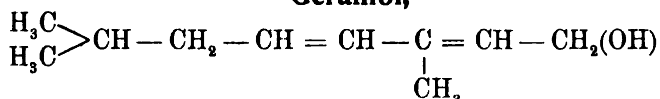
[1]) Ann. **156** (1870) 148.

noch ein Rückflusskühler anschliessen muss. Die aus dem Kühler entweichenden, die Schleimhäute stark reizenden Gase leitet man zweckmässig ins Freie oder in die untere Oeffnung eines Bunsenbrenners. Bis 195° geht nur etwas Ameisensäure über. Man entfernt diesen Vorlauf und erhitzt dann weiter, bis die Temperatur auf 240° gestiegen ist. Nun wird dem aus Glyzerin bestehenden Rückstand wieder eine entsprechende Menge Oxalsäure zugesetzt und abermals destilliert. Man kann die Zugabe von Oxalsäure in immer kleiner werdenden Portionen so oft wiederholen, als noch ein namhafter Glyzerinrückstand vorhanden ist. Bei den weiteren Destillationen darf man die Temperatur bis 260° steigen lassen, nur bei der ersten ist dies nicht empfehlenswert, da sonst bei Zusatz einer neuen Portion Oxalsäure starkes Schäumen eintritt.

Die Destillate werden rektifiziert. Aus dem bis 105° übergehenden Anteil wird der Allylalkohol durch reichlichen Zusatz von festem Kaliumkarbonat abgeschieden. Das von der schweren Pottaschelösung getrennte Oel lässt man über Nacht mit 30 g gepulvertem Aetzkali in Berührung, entwässert schliesslich noch durch längere Digestion mit frisch gebranntem Kalk (aus Marmor) und destilliert. Ausbeute 300 g reiner Allylalkohol.

E i g e n s c h a f t e n: Farblose, stechend riechende, sehr hygroskopische Flüssigkeit, die bei 95—96°, wenn wasserfrei, bei 90—92°, wenn wasserhaltig, siedet. Spez. Gew. 0,857 (bei 15°).

Geraniol,

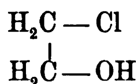


Das Geraniumöl enthält bis zu 92% Geraniol, welches durch fraktionierte Destillation isoliert werden kann.

500 g Geraniumöl werden aus einer Retorte, durch deren Tubus ein Thermometer führt, im Vakuum der fraktionierten Destillation unterworfen. Bei 17 mm Druck geht bis 120,5° ein Teil über, welcher deutlich sauer reagiert und äusserst unangenehm riecht. Die Fraktion von 120,5—122,5° wird gesondert aufgefangen. Sie besteht aus reinem Geraniol. Im Rückstand bleibt ein dunkelbraunes Oel.

E i g e n s c h a f t e n: Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die bei 17 mm Druck zwischen 120,5° und 122,5° siedet. Unlöslich in Wasser, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnis mischbar. Spez. Gew. 0,8851 (bei 15°).

Aethylenchlorhydrin,

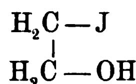


Glykolchlorhydrin, Monochloräthylalkohol.

Man erhitzt nach H. Erdmann[1]) 100 g reines Glykol mit 250 g Schwefelchlorür in einem Kolben am Rückflusskühler, der mit einem Chlorkalziumrohr verbunden ist, auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Gasentwicklung. Nach 3—4 Tagen ist die Reaktion vollendet. Man verdünnt den Kolbeninhalt mit Aether, giesst vom ausgeschiedenen Schwefel ab und schüttelt die ätherische Lösung kurze Zeit mit feuchtem Kaliumkarbonat. Dann trocknet man die Flüssigkeit mit geglühtem Kaliumkarbonat, destilliert den Aether ab und rektifiziert den Rückstand. Das Chlorhydrin geht dabei grösstenteils bei 128° über. Ausbeute 100 g reines Chlorhydrin.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, welche bei 128° siedet und bei 8° das spez. Gew. 1,24 besitzt. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Wird von Kalilauge unter Entwicklung von Aethylenoxyd zersetzt.

Aethylenjodhydrin,



Glykoljodhydrin, Jodäthylalkohol.

Das Glykoljodhydrin erhält man nach A. Butlerow und M. Ossokin[2]), indem man das Chlorhydrin mit einem grossen Ueberschuss von fein gepulvertem Jodkalium zu einem dicken Magma mischt und die Mischung etwa 24 Stunden lang in einem mit einem abwärtsstehenden Kühler versehenen Kolben oder in einer zugeschmolzenen Glasröhre im Wasserbade erhitzt. Hiebei findet eine reichliche Bildung von Kaliumchlorid statt. Nach beendeter Zersetzung wird zur Mischung ein zum vollständigen Auflösen der Salze gerade hinreichendes Quantum von Wasser vorsichtig zugesetzt, wobei das Produkt sich als schweres, ölförmiges, von freiem Jod schwarzgefärbtes Liquidum ausscheidet. Nachdem dasselbe durch Schütteln mit einer konzentrierten Lösung von kohlensaurem Kali oder zweifach schwefligsaurem Alkali entfärbt und durch längeres Stehen über wasserfreiem Glaubersalz in einem gewissen Grade entwässert ist, muss es im luftleeren Raume destilliert werden. Hiebei geht zuerst ziemlich viel Wasser und etwas Jodhydrin über, später kommt reines Jodhydrin, dessen erste Portionen beinahe farblos und die folgenden

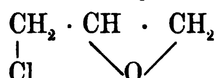
[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

[2]) Ann. **144** (1867) 42.

mehr oder weniger von freiem Jod gefärbt sind; Salze, die sich im Chlorhydrin ziemlich auflösen, bleiben im Rückstande.

Eigenschaften: Das Glykoljodhydrin ist ein sehr schweres, nicht unzersetzt flüchtiges ölförmiges Liquidum, welches in Wasser ziemlich löslich ist und aus der Lösung durch Pottasche ziemlich vollständig ausgeschieden wird; es besitzt einen besonders an Jodmethylen erinnernden Geruch und einen brennend süssen Geschmack.

Epichlorhydrin,



200 g Glyzerin[1]) werden unter dem Abzug in offener Schale durch Erhitzen bis auf 170 ° entwässert und dann in einem gleichen Volumen Eisessig gelöst. Hierauf leitet man einen lebhaften Strom von trockener Chlorwasserstoffsäure ein und zwar zunächst bei Zimmertemperatur bis zur vollkommenen Sättigung, alsdann noch 6 Stunden bei Wasserbadtemperatur.

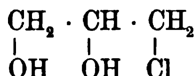
Das Reaktionsgemisch lässt man nun 12 Stunden bei Temperatur stehen, worauf man mit Kugelaufsatz fraktioniert. Die erste Fraktion bis 110 °, Salzsäure und verdünnte Essigsäure enthaltend, wird verworfen, die Fraktionen von 110—160 ° und von 160—220 ° werden getrennt aufgefangen. Die Fraktion von 160—220 ° enthält ein Gemenge von Dichlorhydrin und Azetodichlorhydrin, während man aus der Fraktion von 110—160 ° durch Wasserzusatz ein Oel von ähnlicher Zusammensetzung fällen kann. Dieses Oel wird von Wasser abgetrennt und mit der Fraktion von 160—220 ° vereinigt. Man erhält so ein Rohprodukt, welches ungefähr 120% des Glyzeringewichtes ausmacht. Dieses Rohprodukt wird nun unter Schütteln und Kühlen allmählich mit einer erkalteten Lösung von 100 g Kaliumhydroxyd in 200 ccm Wasser vereinigt und das gebildete Epichlorhydrin sofort mehrmals mit Aether ausgezogen, die Aetherlösung mit Natriumsulfat getrocknet und nach Entfernung des Aethers fraktioniert. Durch mehrfache Fraktionierung erhält man ein bei 170 ° konstant siedendes Produkt.

Die Fraktion über 130 °, welche grösstenteils unverändertes Azetochlorhydrin ist, wird nochmals mit kalter Kalilauge von oben angegebener Konzentration verseift und wie oben behandelt.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, Sdp. 117 °. Spez. Gew. 1,2040 bei 0 °, 1,1633 bei 50 °. Unlöslich in Wasser. Epichlorhydrin löst Schiessbaumwolle glatt auf.

[1]) S. auch Henle, Anleit. f. d. org. Prakt., Akad. Verlagsanst. und Ann. Suppl. 1 (1861) 218.

α-Monochlorhydrin,



Die Darstellung erfolgt nach L. Smith[1]) auf folgende Weise:

I. Aus Epichlorhydrin.

70 g Epichlorhydrin von konstantem Siedepunkt 117° werden mit $^2/_5$ ihres Volumens Wasser $4^1/_2$ Stunden im Bombenrohr auf 115—125° erhitzt. Das erhaltene Produkt, welches beim Verdünnen mit Wasser keine Fällung geben soll, enthält etwa 27 g α-Monochlorhydrin und 22 g Epichlorhydrin.

Die Substanz wird durch eine viermalige Destillation von Epichlorhydrin und Glyzerin befreit.

II. Aus Glyzerin und Salzsäure bei Gegenwart von Bernsteinsäure[2]).

In einem Rundkolben löst man in 92 g durch Erhitzen bis auf 170° gut entwässertem Glyzerin 1,84 g Bernsteinsäure durch gelindes Erwärmen auf. Die Lösung wird abgekühlt und der Kolben mit Rückflusskühler, dem ein Chlorkalziumrohr aufgesetzt ist, und Einleitungsrohr versehen. Nun leitet man 8 Stunden lang einen Strom von Chlorwasserstoff ein, wobei die Reaktionswärme genügt um die Temperatur auf 60—80° zu halten. Das Reaktionsgemenge lässt man über Nacht stehen und unterzieht es dann einer Vakuumdestillation. Sdp. 113,5° bei 10,5 mm, 129° bei 22 mm. Die Methode hat vor allen anderen den Vorzug, dass das erhaltene Produkt nur etwa 1% β-Monochlorhydrin enthält.

Zu bemerken wäre hierbei, dass die Siedepunkte weniger zur Beurteilung der Reinheit des Materials herangezogen werden können. Ausschlaggebend hierfür ist für diese am besten die Dichte, welche sich ergibt zu $D_{20} = 1,3215$.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, welche in jedem Verhältnis mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar ist.

α, β-Dibrompropylalkohol, $BrH_2C \cdot CHBr \cdot CH_2OH$.

Dibrompropylalkohol erhält man durch Bromieren von Allylalkohol am besten nach folgender Methode von Biilmann[3]):

Man lässt zunächst Bromdämpfe auf den Allylalkohol einwirken, indem man das Brom in eine bis 40° erwärmte Gaswaschflasche bringt, Luft hindurchsaugt und die so mit Brom beladene Luft durch Allyl-

[1]) Z. physik. Chem. **92** (1918) 723.
[2]) Z. physik. Chem. **94** (1920) 701.
[3]) Monatsh. (2) **61** (1900) 216.

alkohol führt, der sich in einem Fraktionierkolben befindet und mit Eiswasser gut gekühlt ist. Wenn im Rohr des Fraktionierkolbens rötlichgelbe Tropfen auftreten, wird das Durchleiten der bromhaltigen Luft eingestellt und das Reaktionsprodukt tropfenweise mit flüssigem Brom versetzt, bis es eine deutlich rote Farbe hat. Diese Färbung wird dann durch Zusatz von einigen Tropfen Allylalkohol wieder zum Verschwinden gebracht. Die ganze Flüssigkeit wird nun sogleich im Vakuum bei 18—25 mm Druck destilliert, wobei man die Temperatur des Bades auf 168—180° hält, um rasche Destillation zu erreichen. Die Hauptfraktion geht bei 110—125° über. Aus ihr wird durch erneute Vakuumdestillation reiner Dibrompropylalkohol erhalten. Ausbeute aus 58 g Allylalkohol 139 g Dibrompropylalkohol.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, welche unter 17 mm Druck bei 118° siedet. Spez. Gew. 2,1682 (bei 0°).

Sym. Dichlor-isopropylalkohol, $ClH_2C \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$.

Sym. Dichlorhydrin.

Für die Ausführung einer von Carius[1]) herrührenden Methode zur Darstellung von Dichlor-isopropylalkohol geben Claus[2]) und H. Erdmann[3]) folgende Vorschrift:

I. Aus Glyzerin.

Zu 200 g bei 180° entwässertem Glyzerin, das sich in einer tubulierten, mit Rückflusskühler versehenen Retorte von 1 Liter Inhalt befindet, lässt man allmählich in kleinen Portionen aus einem Hahntrichter 500 g Schwefelchlorür[4]) unter häufigem Umschütteln des Retorteninhaltes zufliessen und unterstützt die Einwirkung durch Erwärmen im Kochsalzbade. Die Flüssigkeit färbt sich dabei milchig gelb durch Abscheidung von Schwefel. Sobald die Entwicklung der anfangs in reichlicher Menge auftretenden Salzsäuredämpfe nahezu aufgehört hat, entfernt man den Kühler und setzt das Erhitzen noch einige Zeit fort zur völligen Verjagung der schwefligen Säure und der Chlorwasserstoffsäure. Man lässt dann erkalten und setzt der breiartig erstarrten Masse das doppelte bis dreifache Volumen Aether zu, filtriert vom ausgeschiedenen Schwefel ab, destilliert aus dem Wasserbade den Aether ab und unterwirft die zurückbleibende Masse der Destillation über freiem Feuer. Zwischen 170 und 180° geht das noch schwach gelb gefärbte Dichlorhydrin über, das nach zwei- bis dreimaliger Destillation farblos und rein ist. Die höher

[1]) Ann. **122** (1862) 73.
[2]) Ann. **168** (1873) 43.
[3]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.
[4]) Handb. d. präp. Chem. I. Teil, II. Aufl., S. 93.

siedenden Fraktionen bestehen aus schwefelhaltigen Produkten, im Destillationsrückstand hinterbleibt eine dicke, teerartige Masse. Ausbeute: 170—180 g Reinprodukt.

II. Aus Epichlorhydrin.

Nach H. Hübner und K. Müller[1]) lässt man allmählich konzentrierte Salzsäure zu Epichlorhydrin zutropfen und leitet hierauf unter Kühlung Chlorwasserstoff ein. Zur Vollendung der Einwirkung wird nun einige Zeit gelinde erwärmt. Hierauf wird durch Zugabe von Kochsalz das gebildete Dichlorhydrin abgeschieden, von der Salzlösung getrennt und nach dem Trocknen, mit Kaliumkarbonat fraktioniert. Der Dichlorisopropylalkohol geht bei 174—176° über. Nach wiederholter Fraktionierung erhält man ein bei 175,5—176° konstant siedendes Produkt.

Nach L. Smith[2]) soll folgendes abgeändertes Verfahren gute Ausbeute geben:

$2^1/_2$ Vol. konzentrierte Salzsäure werden mit kaltem Wasser gekühlt und 1 Vol. Epichlorhydrin langsam zugesetzt. Nach einer Viertelstunde wird mit Wasser verdünnt, mit Aether ausgezogen und nach dem Trocknen mit Kaliumkarbonat und Abtreiben des Aethers rektifiziert wie oben. Epichlorhydrin gibt nach diesem Verfahren etwa sein gleiches Gewicht sym. Dichlorisopropylalkohol.

Eigenschaften: Farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit, welche bei 176—177° siedet und bei 19° das spez. Gew. 1,367 besitzt.

Glykol, $(HO)H_2C \cdot CH_2(OH)$.

Aethylenglykol, 1, 2-Aethandiol.

Zur Darstellung von Glykol verfährt man nach Zeller und Hüfner[3]), so, dass man 188 g Aethylenbromid und 138 g trockenes Kaliumkarbonat mit 1 Liter Wasser am Rückflusskühler kocht, bis eine glatte Lösung entstanden ist (1—2 Tage). Dann dampft man die Flüssigkeit in einer Schale im Wasserbade ein, bis sich reichliche Salzmassen auszuscheiden beginnen. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte wird dann die breiige Masse einige Male mit Alkohol gründlich ausgezogen, wobei das Glykol in Lösung geht. Die alkoholische Flüssigkeit wird nun aus einem Oelbad destilliert, bis nur noch eine trockene, in der Regel etwas gebräunte Salzmasse zurückbleibt. Das Thermometer darf dabei bis auf 250° steigen.

Das Destillat wird nun fraktioniert, wobei der bis 110° übergehende Anteil beseitigt wird. Die zwischen 110° und 180° übergehende Flüssig-

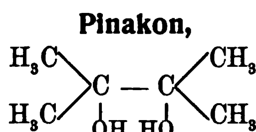
[1]) Ann. **159** (1871) 176.
[2]) Z. physik. Chem. **92** (1918) 737.
[3]) J. prakt. Chem. (2) **11** (1875) 229.

keit wird noch einmal eingeengt und der höher siedende Anteil derselben mit der zwischen 180° und 210° destillierenden Fraktion vereinigt. Durch erneute fraktionierte Destillation erhält man dann das bei 190 bis 200° siedende Glykol.

Ausbeute: Durchschnittlich 33 g (53% der Theorie).

Eigenschaften: Süßschmeckende, ölige Flüssigkeit, welche bei 197° siedet. In jedem Verhältnis mischbar mit Wasser. Wenig löslich in Aether; 100 Teile Aether lösen 1,1 Teil Glykol.

Pinakon,



Sym. Tetramethyl-glykol, Tetramethyläthylenglykol.

Nach einer von *Thiele*[1]) modifizierten Methode von *Friedel* und *Silva*[2]) gestaltet sich die Darstellung von Pinakon folgendermassen: Man bringt in einen mit Rückflusskühler versehenen Kolben 100 ccm Azeton und 150 ccm Kalilauge (30proz.) und trägt langsam in erbsengrossen Stücken 28 g Natrium ein. In dem Maße, als sich die Auflösung der Natriumstückchen verlangsamt, verdünnt man die Kalilauge während der Operation mit Wasser. Man hebt dann das Oel ab und fraktioniert es. Der bei 150—180° übergehende Anteil, welcher hauptsächlich aus Pinakon und einem dicken gelben Oel besteht, lässt, mit wenig Petroläther gewaschen, reines Pinakon zurück. Der Petroläther, mit wenig Wasser geschüttelt, scheidet den gelösten Teil des Pinakons als reines Hydrat ab.

Hat man grössere Mengen Pinakon darzustellen, so empfiehlt es sich, in einer Portion keine grösseren Mengen als die angegebenen zu verarbeiten, vielmehr eine Anzahl Reduktionen nebeneinander auszuführen.

Ausbeute: Aus 1 kg Azeton etwa 110 g Pinakon (Pinakonhydrat auf Pinakon umgerechnet).

Eigenschaften: Weisse, kristallinische, kampferartig riechende Masse vom Schmp. 42° und vom Siedepunkt 171—172°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem. Beim Erkalten der wässerigen Lösung scheidet sich Pinakonhydrat, $C_6H_{14}O_2 \cdot 6H_2O$, aus, das in quadratischen, durchsichtigen Tafeln vom Schmp. 46° kristallisiert.

---

1) Ber. **27** (1894) 454.

2) J.-B. 1873, 340.

3) *Ullmann*, Enzyklopädie Bd. 6, S. 273.

Glyzerin, $(HO)H_2C \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$.

1, 2, 3 - Trioxypropan, Propantriol, Oelsüss.

Glyzerin wird technisch billig dargestellt[1]).

Um Glyzerin zu trocknen, wird dasselbe in einer offenen Schale mit eingehängtem Thermometer langsam erhitzt (Abzug!), bis die Temperatur auf 180° gestiegen ist.

Eigenschaften: Farbloses, dickfliessendes, süss schmeckendes Oel vom Sdp. 290°. Spez. Gew. 1,2604 (bei 20°). Mischbar in jedem Verhältnis mit Wasser und mit Alkohol; mit Wasserdämpfen flüchtig. In Aether und in Chloroform ist es unlöslich.

Prüfung.

Die Prüfung des Glyzerins erstreckt sich zunächst auf seine physikalischen Eigenschaften. Er sei farblos, klar, und geruchlos. Reines Glyzerin reagiert neutral.

Arsen. Wird 1 ccm Glyzerin mit 3 ccm Zinnchlorürlösung versetzt, so darf im Verlauf einer Stunde eine Färbung nicht eintreten.

Kupfer und Blei. Schwefelwasserstoff darf in 10 ccm einer Lösung von 10 Teilen Glyzerin und 50 Teilen Wasser keine Braunfärbung erzeugen.

Schwefelsäure. Bariumsalzlösungen dürfen keinen Niederschlag erzeugen.

Oxalsäure. Mit Kalziumchloridlösung.

Chloride. Durch Silbernitratlösung soll höchstens Trübung erfolgen.

Kohlenhydrate, Zucker, anorganische Salze. Erhitzt man etwa 5 ccm Glyzerin in einem Porzellanschälchen zum Sieden und zündet die Dämpfe an, so muss es vollständig verbrennen bis auf einen dunkeln Anflug, der bei stärkerem Erhitzen verschwindet. Dieser Anflug lässt sich bei jedem Glyzerin beobachten, weil bei dem Erhitzen eine geringe Zersetzung des Glyzerins erfolgt. Reichliche schwer verbrennliche Kohle würde auf Kohlenhydrate hinweisen ein unverbrennlicher Rückstand auf anorganische Salze.

Akrolein. Akrolein lässt sich auch in Spuren durch den Geruch nachweisen[2]).

[1]) Das Glyzerin, von S. M. Koppe, Verl. A. Hartleben in Wien.

[2]) Kommentar z. Deutsch. Arzneibuch, 5. Ausg. (1910) II, 637.

Tabelle über das spez. Gew. und den Brechungsindex wässeriger Glyzerinlösungen.

Nach W. Lenz[1]).

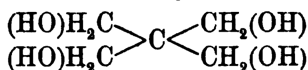
Wasserfreies Glyzerin	Spez. Gew. bei 12—14°	Brechungsindex bei 12,5 bis 12,8°	Wasserfreies Glyzerin	Spez. Gew. bei 12—14°	Brechungsindex bei 12,5 bis 12,8°	Wasserfreies Glyzerin	Spez. Gew. bei 12—14°	Brechungsindex bei 12,5 bis 12,8°
100	1,2691	1,4758	66	1,1764	1,4249	32	1,0825	1,3745
99	1,2664	1,4744	65	1,1733	1,4231	31	1,0798	1,3732
98	1,2637	1,4729	64	1,1702	1,4218	30	1,0771	1,3719
97	1,2610	1,4715	63	1,1671	1,4195	29	1,0744	1,3706
96	1,2584	1,4700	62	1,1640	1,4176	28	1,0716	1,3692
95	1,2557	1,4686	61	1,1616	1,4158	27	1,0689	1,3679
94	1,2531	1,4671	60	1,1582	1,4140	26	1,0663	1,3666
93	1,2504	1,4657	59	1,1556	1,4126	25	1,0635	1,3652
92	1,2478	1,4642	58	1,1530	1,4114	24	1,0608	1,3639
91	1,2451	1,4628	57	1,1505	1,4102	23	1,0580	1,3626
90	1,2425	1,4613	56	1,1480	1,4091	22	1,0553	1,3612
89	1,2398	1,4598	55	1,1455	1,4079	21	1,0525	1,3599
88	1,2372	1,4584	54	1,1430	1,4065	20	1,0498	1,3585
87	1,2345	1,4569	53	1,1403	1,4051	19	1,0471	1,3572
86	1,2318	1,4555	52	1,1375	1,4036	18	1,0446	1,3559
85	1,2292	1,4540	51	1,1348	1,4022	17	1,0422	1,3546
84	1,2265	1,4525	50	1,1320	1,4007	16	1,0398	1,3533
83	1,2238	1,4511	49	1,1293	1,3993	15	1,0374	1,3520
82	1,2212	1,4496	48	1,1265	1,3979	14	1,0349	1,3507
81	1,2185	1,4482	47	1,1238	1,3964	13	1,0332	1,3494
80	1,2159	1,4467	46	1,1210	1,3950	12	1,0297	1,3480
79	1,2122	1,4453	45	1,1183	1,3935	11	1,0271	1,3467
78	1,2106	1,4438	44	1,1155	1,3921	10	1,0245	1,3454
77	1,2079	1,4424	43	1,1127	1,3906	9	1,0221	1,3442
76	1,2042	1,4409	42	1,1100	1,3890	8	1,0196	1,3430
75	1,2016	1,4395	41	1,1072	1,3875	7	1,0172	1,3417
74	1,1999	1,4380	40	1,1045	1,3860	6	1,0147	1,3405
73	1,1973	1,4366	39	1,1017	1,3844	5	1,0123	1,3392
72	1,1945	1,4352	38	1,0989	1,3829	4	1,0098	1,3380
71	1,1918	1,4337	37	1,0962	1,3813	3	1,0074	1,3367
70	1,1889	1,4321	36	1,0934	1,3798	2	1,0049	1,3355
69	1,1858	1,4304	35	1,0907	1,3785	1	1,0025	1,3342
68	1,1826	1,4286	34	1,0880	1,3772	0	1,0000	1,3330
67	1,1795	1,4267	33	1,0852	1,3758			

[1]) Z. analyt. Chem. **19** (1891) 302.

Tabelle zur Ermittlung des Wassergehaltes von Glyzerin nach Champion und Pellet bei 17,5°.

Wasser in 100 T. Glyzerin	Spez. Gew.	Grade nach d. Beauméschen Chronometer	Wasser in 100 T. Glyzerin	Spez. Gew.	Grade nach d. Beauméschen Chronometer
0,0	1,2640	31,2	11,0	1,2350	28,6
0,5	1,2625	31,0	11,5	1,2335	28,4
1,0	1,2612	30,9	12,0	1,2322	28,3
1,5	1,2600	30,8	12,5	1,2307	28,2
2,0	1,2585	30,7	13,0	1.2295	28,0
2,5	1,2575	30,6	13,5	1,2280	27,8
3,0	1,2560	30,4	14,0	1,2270	27,7
3,5	1,2540	30,3	14,5	1,2255	27,6
4,0	1,2532	30,2	15,0	1,2242	27,4
4,5	1,2520	30,1	15,5	1,2230	27,3
5,0	1,2505	30,0	16,0	1,2217	27,2
5,5	1,2490	29,9	16,5	1,2202	27,0
6,0	1,2480	29,8	17,0	1,2190	26,9
6,5	1,2465	29,7	17,5	1,2177	26,8
7,0	1,2455	29.6	18,0	1,2165	26,7
7,5	1,2440	29,5	18,5	1,2150	26,5
8,0	1,2427	29,3	19,0	1,2137	26,4
8,5	1,2412	29,2	19,5	1,2125	26,3
9,0	1,2400	29,0	20,0	1,2112	26,2
9,5	1.2390	28,9	20,5	1,2100	26,0
10,0	1,2375	28,8	21,0	1,2085	25,9
10,5	1,2362	28,7			

Penta-Erythrit,



2,2-Dimethylol-propandiol (1,3).

Penta-Erythrit entsteht, wenn man Formaldehyd und Azetaldehyd zusammen in wässeriger Lösung mit Kalk längere Zeit stehen lässt. Die besten Ausbeuten erhält man nach Tollens und Wiegand [1]), wenn man folgende Arbeitsbedingungen einhält:

600 g Formaldehydlösung von 32,4% (oder eine entsprechende Menge von anderer Konzentration) werden zusammen mit 60 g Azetaldehyd in einen 10 Literkolben gebracht und mit $8^1/_2$ Liter Wasser und einer nach dem Löschen wieder erkalteten Kalkmilch aus 500 ccm Wasser und 160 g Kalkhydrat versetzt. Nach kurzer Zeit tritt eine Temperaturerhöhung um ca. $1^1/_2{}^0$ ein. Bald zeigt sich eine sehr schwach bräunliche Färbung, welche kaum zunimmt. Man schüttelt häufig um. Nach 1—2 Monaten wird die vom abgesetzten Kalk getrennte Flüssigkeit mit Oxalsäure (erforderlich sind ca. 133 g) vom gelösten Kalk befreit und

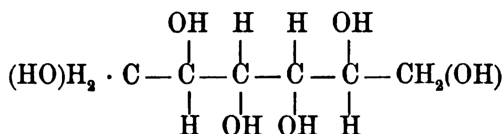
[1]) Ber. **265** (1891) 319.

im Wasserbade eingedampft. Der Sirup kristallisiert bald, und die auf Ton getrockneten gelblichen Kristalle (ca. 115 g) werden durch Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle schön weiss. Die zuerst abgeschiedenen Kristalle zeigen fast rechtwinklige Formen, die ganz zuletzt ausfallenden besitzen dagegen mehr nadeligen Habitus. Der Schmelzpunkt der zuerst ausgeschiedenen Kristalle, welche reiner Penta-Erythrit sind, liegt gegen 253°. Durch mehrfaches Umkristallisieren der später ausgeschiedenen, niedriger schmelzenden Kristalle aus Wasser und aus verdünntem Alkohol erhält man ebenfalls gegen 253° schmelzende Kristalle.

Eigenschaften: Tetragonale Kristalle, welche gegen 253° schmelzen. 1 Teil der Verbindung löst sich bei 15° in 18 Teilen Wasser.

Dulcit.

Melampyrin.



Die Manna von Madagaskar ist fast reiner Dulcit. Zur Reinigung genügt es, dieselbe aus Wasser umzukristallisieren.

Eigenschaften: Monokline Säulen vom Schmp. 188° und vom spez. Gew. 1,466 (bei 15°). 1 Teil der Verbindung löst sich bei 4° in 47,8 Teilen, bei 100° in 1,7 Teilen Wasser. Viel schwerer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Methyläther, $H_3C-O-CH_3$.

Dimethyläther.

I. Aus Methylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure.

Zur Darstellung von Methyläther verfährt man nach Erlenmeyer und Kriechbaumer[1]) in folgender Weise: Man mischt 400 g Methylalkohol mit 300 g konzentrierter Schwefelsäure und erhitzt die Flüssigkeit am Rückflusskühler mit eingesenktem Thermometer allmählich auf 140°. Das entweichende Gas (Methyläther) wird in 600 g konzentrierter Schwefelsäure unter Kühlung mit Eiswasser aufgefangen. Diese Lösung von Methyläther (vermutlich als Oxoniumsalz) kann in Schwefelsäure aufbewahrt werden. Zur Darstellung des reinen Gases lässt man diese Lösung mittels Tropftrichter in einen mit 1 Liter Wasser beschickten, in Eiswasser gekühlten Kolben eintropfen. Das unter Zischen entwei-

[1]) Ber. 7 (1874) 699.

chende Gas wird durch Ueberleiten über Kalziumoxyd getrocknet. Es kann in einer Kältemischung aus fester Kohlensäure und Aether kondensiert werden.

II. Aus Methylalkohol durch katalytische Deshydratation mittels gefällter Tonerde

Nach Senderens[1]) kann man den Methyläther durch katalytische Deshydratation des Methylalkohols mittels gefällter Tonerde darstellen.

Die als Katalysator verwandte Tonerde, mit welcher die besten Erfolge erzielt werden, wird folgendermassen bereitet:

Aus Natriumaluminatlösung wird mit verdünnter Schwefelsäure Aluminiumhydroxyd gefällt. Der Niederschlag sammelt sich ziemlich rasch und lässt sich leicht durch ein Filter dekantieren. Nach öfterem Dekantieren bringt man ihn auf das Filter und wäscht ihn einige Male nach, um ihn schliesslich vom Filter in heisses Wasser abzuspülen. Man dekantiert erneut mit heissem Wasser und wäscht zweimal mit kochendem Wasser nach. Der Niederschlag wird dann im Trockenschrank bei 100° getrocknet, alsdann pulverisiert und endlich so lange bei 105° getrocknet, bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen.

Die so bereitete Tonerde breitet man in einer 70 cm langen schwer schmelzbaren Röhre von 1,5 cm Durchmesser aus und klemmt um ihre Verstäubung zu verhindern an beiden Enden einige Marmorsplitter fest. Diese Röhre wird in einen Petroleumofen gelegt und auf der einen Seite mit einer Flasche, welche Methylalkohol enthält, verbunden; auf der andern Seite führt eine Röhre in eine Flasche mit konzentrierter Schwefelsäure, so dass diese in die Schwefelsäure eintaucht. An diese Flasche wird eine grössere eisgekühlte U-röhre geschaltet, welche mit der Sicherheitsflasche einer Saugpumpe in Verbindung steht.

Zur Reaktion wird der Ofen konstant auf 240—250° geheizt, der Methylalkohol in schwaches Sieden versetzt und mittels der Saugpumpe schwach angesaugt, so dass ein ruhiger Gasstrom die Röhre passiert. Der Methylalkohol wird durch die katalytische Wirkung des Aluminiumoxydes fast quantitativ in Methyläther übergeführt und dieser von der konzentrierten Schwefelsäure aufgenommen, so dass man den Fortschritt der Reaktion an der Volumzunahme der Schwefelsäure verfolgen kann. In dem U-rohr und der Sicherheitsflasche kondensieren sich die letzten Reste des der Reaktion entstammenden Wassers, welches, da Wasser das 30fache eines Volums Methyläther aufnehmen kann, noch die letzten Reste des Methyläthers und Spuren unverbrauchten Methylalkohols enthält. Die Gewinnung des Reaktionsproduktes geschieht wie in der 1. Darstellungsmethode angegeben. Der im Wasser gelöste Aether kann wieder gewonnen werden, indem man zur Flüssigkeit allmählich konzentrierte Schwefel-

[1]) Ann. Chim. Phys. **25** (1912) 509.

säure zutropfen lässt, welche sich des Wassers bemächtigt und das Gas in Freiheit setzt, — besser noch, indem man geschmolzenes Kalziumchlorid zur Lösung gibt und schwach anwärmt.

Eigenschaften: Farbloses Gas vom spez. Gew. von 1,617 (bezogen auf Luft). Lässt sich durch starke Abkühlung zu einer bei —23° siedenden Flüssigkeiten kondensieren. 1 Vol. Wasser löst bei 18° 37 Vol. des Gases auf. Sehr leicht löslich in konzentrierter Schwefelsäure, die bei 0° ungefähr soviel löst als dem molekularen Verhältnis 1:1 entspricht.

Aethyläther, $C_2H_5 - O - C_2H_5$.

Diäthyläther, Aether; Schwefeläther.

Aether ist ein Produkt der Grosstechnik, dessen Darstellung im Laboratorium unlohnend wäre.

Als Verunreinigungen enthält Aether gewöhnlich Wasser und Alkohol, häufig auch Aldehyd und Vinylalkohol. Will man absoluten Aether aus dem käuflichen herstellen, so genügt es in der Regel, in den Aether eine ziemlich grosse Quantität Natriumband oder -draht einzupressen und den Aether dann über Nacht stehen zu lassen. Presst man anderen Tages eine neue Portion Natrium ein, so darf die entstehende Wasserstoffentwicklung nur minimal sein und muss nach kurzer Zeit ganz aufhören.

Um absolut sicher zu sein, ganz reinen Aether zu erhalten, kann man, ausgehend von gutem käuflichem Aether folgende Reinigungsmethode (nach H. Erdmann[1]) anwenden:

In einer starkwandigen Flasche schüttelt man 3 Liter Aether mit 500 ccm Wasser, trennt den Aether mit Hilfe des Scheidetrichters, schüttelt mit Chlorkalzium und giesst ihn in eine Flasche von Schwarzblech, welche mit Stücken gebrannten Marmors angefüllt ist. Nach dreitägigem Stehen bringt man den trockenen Aether in einen Kolben, gibt 30 g Natrium in Form von Draht oder Band hinzu, deckt lose mit einem Uhrglas zu und lässt über Nacht stehen. Dann setzt man ein mit Glasperlen gefülltes Rohr auf und destilliert langsam aus dem Wasserbade ab. Die Dämpfe verdichtet man in einem Kugelkühler und fängt das Destillat in einem lose mit Watte verschlossenen Gefäss auf.

Da absoluter Aether ausserordentlich hygroskopisch ist, muss er in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden.

Eigenschaften: Wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von charakteristischem Geruch, welche bei 35,6° siedet und bei 15° das spez. Gew. 0,7201 besitzt. Mit Alkohol ist er in jedem Verhältnis mischbar, in Wasser ist er wenig löslich; bei 25° löst sich 1 Vol. in etwa 11 Vol. Wasser. Bei andauerndem Einatmen bewirkt er Bewusstlosigkeit.

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

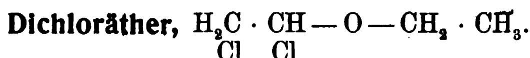
Prüfung.

Wasser. Man schüttle 10 ccm Aether mit dem gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff. Das Eintreten einer Trübung zeigt Wassergehalt an. Sehr empfindlich ist die folgende Probe auf Wasser (oder Alkohol): Man schüttelt 10 ccm Aether mit ein wenig fein gepulvertem, bei 100° getrocknetem Rosanilinazetat. Es darf keine Rotfärbung eintreten.

Alkohol. Man schüttelt 20 ccm Aether mit 5 ccm Wasser aus, fügt zur wässerigen Lösung einen Tropfen Kalilauge und 2 Tropfen $^1/_{10}$ n-Jodlösung. Ein nach dem Erwärmen auftretender Jodoformgeruch und später sich abscheidende gelbe Kristallflitter zeigen Alkohol an.

Wasserstoffsuperoxyd, Ozon, Aldehyd. 10 ccm Aether werden mit ca. 5 g festem Aetzkali einen Tag unter zeitweiligem Umschütteln ins Dunkle gestellt. Es darf keine braune Abscheidung entstehen.

Vinylalkohol. Aeltere Präparate von Aether sind auch auf Vinylalkohol zu prüfen. Man mischt 9 ccm kaltgesättigte Kaliumdikarbonatlösung und 2 ccm kaltgesättigte Quecksilberchloridlösung. 50 ccm des zu prüfenden Aethers werden mit 10 ccm dieser klaren Flüssigkeit 10—20 Minuten durchgeschüttelt, worauf man absitzen lässt. Enthält der Aether Vinylalkohol, so trübt sich die wässerige Flüssigkeit und scheidet allmählich einen weissen, amorphen Niederschlag einer Quecksilberverbindung des Vinylalkohols aus.



Dichloräther, $H_2C(Cl) \cdot CH(Cl)—O—CH_2 \cdot CH_3$.

1,2-Dichloräther.

Die Darstellung von Dichloräther kann nach folgender Methode von Lieben[1]) erfolgen:

In einen Kolben von ca. 3 Liter Inhalt bringt man 1 kg absoluten Aether (über Natrium frisch getrocknet), kühlt gut durch Einstellen in Eis und verschliesst mit einem doppelt durchbohrten Stopfen. Die eine Durchbohrung enthält ein in eine Kugel mit feinen Oeffnungen endigendes Rohr, durch welches man einen mit Schwefelsäure sorgfältig getrockneten Chlorstrom in den Aether einleitet; die andere Durchbohrung trägt einen Vorstoss mit schräg ansteigendem Kühler, an dessen oberes Ende sich eine mit etwas Natronlauge beschickte Waschflasche anschliesst. Solange die Temperatur sich auf ungefähr 0° hält, wird das in nicht zu raschem Strome eintretende Chlor absorbiert. Nach einigen Stunden lässt man die Temperatur etwas steigen und kühlt nur ab, falls durch die energischere Einwirkung zu starke Erwärmung des Kolbeninhaltes ein-

[1]) Ann. 143 (1868) 181.

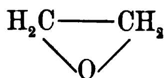
treten sollte. Nach 10 Stunden unterbricht man das Einleiten des Chlors und destilliert den unangegriffenen Aether aus dem Wasserbade ab. Im Kolben hinterbleibt eine bräunlich gefärbte Flüssigkeit, die man vor Feuchtigkeit gut geschützt aufbewahrt. Den farblosen abdestillierten Aether behandelt man abermals mit Chlor, destilliert nach einiger Zeit wieder und wiederholt diese Behandlung, bis bei der Destillation im Wasserbade nichts mehr übergeht.

Die vereinten Rückstände der sukzessiven Destillationen im Wasserbade stellen eine dunkle, rauchende Flüssigkeit dar; man destilliert sie aus einer Retorte mit eingesenktem Thermometer, bis das in die Dämpfe eintauchende Thermometer 136° zeigt. Der dunkle Rückstand, der zum grössten Teil aus Dichloräther besteht, wird in einer gut schliessenden Flasche aufbewahrt, das farblose Destillat dagegen, aus einem Gemenge von Aether und Dichloräther bestehend, wird abermals der Behandlung mit Chlor unterworfen. Nach mehrstündiger Einwirkung destilliert man, wie oben angegeben, aus dem Oelbade bis 136°, gibt den dunkeln Rückstand zu dem Hauptrückstand und behandelt das Destillat abermals mit Chlor. Die Menge des Destillates ist schon jetzt so gering, dass es sich nicht lohnt, die abwechselnde Chloreinwirkung und Destillation zu wiederholen, das Chlor streicht bald unverändert durch den Aether und füllt den ganzen Apparat mit grünlicher Atmosphäre. Die vereinigten braunschwarzen Destillationsrückstände unterwirft man der fraktionierten Destillation. Die von 140—147° übergehenden Teile stellen fast reinen, farblosen Dichloräther dar, man erhält jedoch selbst bei mehrmaliger Destillation kein ganz konstant siedendes Präparat. Durch Destillation im Vakuum können die Siedepunktsunterschiede noch etwas verringert werden.

Während der Dauer der Darstellung und bei der Aufbewahrung muss das Produkt sorgfältig vor Feuchtigkeit geschützt werden, da es durch Wasser zersetzt wird.

Eigenschaften: Farblose, wasserhelle Flüssigkeit vom Siedepunkt 140—145° und vom spez. Gew. 1,174 (bei 25°). Besitzt einen stechenden, dem Chlorwasserstoff ähnlichen Geruch, und brennt mit grüngesäumter Flamme.

Aethylenoxyd,



Aethylenoxyd wird am besten nach Roithner[1]) in folgender Weise dargestellt:

Man lässt β-Chloräthylessigester mittels eines Tropftrichters auf ein in einem gekühlten Kolben enthaltenes Gemisch von grob gepulvertem

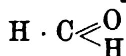
[1]) Monatsh. 15 (1894) 665.

Aetzkali und Quarzsand (als Verdünnungsmittel) einfliessen. Dabei entsteht eine langsame, aber gleichmässige Entwicklung von Aethylenoxyd. Das gebildete Gas leitet man, um es zu trocknen, über eine ziemlich lange Schicht von frisch geglühtem Natronkalk (nicht Chlorkalzium!) und kondensiert das Gas in einer stark gekühlten U-Röhre.

Den für diese Methode hinreichend reinen β-Chloräthylessigester erhält man nach Demole[1]) folgendermassen: Man kocht 100 g Aethylenbromid (1 Mol.) mit 105 g durch Schmelzen getrocknetem Kaliumazetat (2 Mol.) und 210 g wässerigem Alkohol (80proz.) 15 Stunden lang am Rückflusskühler. Dann filtriert man vom Bromkalium ab und destilliert aus einem Wasserbade, später aus einem Oelbade. Der bei 170—185° übergehende Anteil wird bei 100° vollständig mit Chlorwasserstoff gesättigt, was etwa 2 Stunden in Anspruch nimmt. Das Produkt wird dann destilliert und der bei 110—150° übergehende Anteil für sich aufgefangen. Er dient ohne weitere Reinigung zur Gewinnung von Aethylenoxyd.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, welche bei + 12,5° siedet und bei 0° das spez. Gew. 0,894 besitzt. Mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar.

Formaldehyd,



Methylaldehyd, Ameisensäurealdehyd, Methanal, Formaldehyd solutus.

Zur Darstellung [2]) bringt man etwa 200 ccm Methylalkohol in einem $^1/_2$-Liter-Rundkolben mit Tropftrichter und seitlichem Ansatzrohr, erwärmt auf ungefähr 45—48° auf dem Wasserbade und leitet durch denselben einen möglichst raschen Luftstrom. Dieser passiert zuerst ein Gefäss mit konzentrierter Schwefelsäure, dann den bis etwa zur Hälfte mit Methylalkohol beschickten Rundkolben, hierauf eine etwa 30 cm lange ansteigende Röhre aus böhmischem Glas, in welcher sich im ersten Drittel eine etwa 3—5 cm lange Kupferdrahtnetzrolle (Verbrennungsspirale) befindet, und endlich eine Vorlage, welche mit einer weiteren in Verbindung steht, um den in der ersten Vorlage noch nicht kondensierten Anteil des Formaldehyds aufzufangen. Die Vorlagen müssen mit Eiswasser gekühlt werden. Die Kupferspirale wird zunächst gelinde, dann kräftig mit dem Teklubrenner erhitzt. Einmal in Gang gesetzt, arbeitet der Apparat lange Zeit bei richtig bemessener Zufuhr der Komponenten selbständig fort. Hiebei auftretende Explosionen sind nach Henle[3]) harmlos.

---

[1]) Ann. **173** (1874) 125.

[2]) Ueber die technische Darstellung siehe A. E. Orloff, Formaldehyd, Verlag J. A. Barth in Leipzig; L. Vanino und E. Seitter, Der Formaldehyd, Verlag A. Hartleben in Wien und E. Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie. Bd. V.

[3]) F. W. Henle, Anleitung f. d. org.-chem. Prakt., Akad. Verlagsanstalt Leipzig.

Die sich in den Vorlagen ansammelnde farblose Flüssigkeit besteht aus einer wässerigen Lösung von Formaldehyd und Methylalkohol.

Eigenschaften: Der Formaldehyd ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas von eigenartigem Geruche. Vom Wasser wird er bis zu 52% [1]) aufgenommen. Eine ca. 40proz. Lösung ist Handelsprodukt. Dieselbe führt den Namen Formalin (Formol), im Arzneibuch Formaldehyd solutus. Unter Formalith versteht man mit Formaldehydlösung getränkte Kieselgurplatten, unter Formin Hexamethylentetramin.

Die wässerige Lösung von Formaldehyd riecht stark nach Formaldehyd. Ihr Siedepunkt sinkt mit zunehmender Konzentration von 100° auf 99°; es hinterbleibt bei der Destillation eine dickliche Flüssigkeit, welche schliesslich vollständig in die polymere Form des Formaldehyds übergeht. Auf die Haut wirkt die Lösung zerstörend, indem sie derselben eine lederartige Beschaffenheit gibt. Man hüte sich, Formaldehydlösung (etwa durch unbedachtes Mischen mit den Fingern) ins Auge zu bringen, da sie eine heftige Entzündung hervorruft.

Spez. Gew. verschieden konzentrierter Lösungen bei 18° (nach F. Auerbach[2]):

g CH_2O in 100 ccm Lösung	g CH_2O in 100 g Lösung	Spez. Gew.
2,24	2,23	1,0054
4,66	4,60	1,0126
11,08	10,74	1,0311
14,15	13,59	1,0410
19,89	18,82	1,0568
25,44	23,73	1,0719
30,17	27,80	1,0853
37,72	34,11	1,1057
41,87	37,53	1,1158

Spez. Gew. und Prozentgehalt wässeriger Formaldehydlösungen bei 18,5° (nach Lüttke):

% CH_2O	Spez. Gew.	% CH_2O	Spez. Gew.	% CH_2O	Spez. Gew.	% CH_2O	Spez. Gew.	% CH_2O	Spez. Gew.
1	1,002	9	1,023	17	1,041	25	1,064	33	1,078
2	1,004	10	1,025	18	1,043	26	1,067	34	1,079
3	1,007	11	1,027	19	1,045	27	1,069	35	1,081
4	1,008	12	1,029	20	1,049	28	1,071	36	1,082
5	1,015	13	1,031	21	1,052	29	1,073	37	1,083
7	1,017	14	1,033	22	1,055	30	1,075	38	1,085
8	1,019	15	1,036	23	1,058	31	1,076	39	1,086
6	1,020	16	1,039	24	1,061	32	1,077	40	1,087

[1]) Ber. **25** (1892) 2435.

[2]) Chem. Ztg. 1905. Ref. 338.

Die Polymeren des Formaldehyds.

Man unterscheidet nach F. Auerbach und H. Barschall[1]) sechs feste Polymeren des Formaldehyds. Alle diese Polymeren unterscheiden sich durch ihre Form, Schmelzpunkte und Löslichkeit.

1. Paraformaldehyd, kurzweg Paraform genannt, scheidet sich beim Stehen einer wässerigen Formaldehydlösung an der Luft ab. Er entsteht wenn verflüssigter Formaldehyd in Zimmertemperatur gebracht wird und kann einfach dargestellt werden, durch Abdampfen konzentrierter Formaldehydlösungen. Er ist amorph und schmilzt zwischen 150—160°. Seine Molekulargrösse entspricht der Formel $(CH_2O)_3$[2]).

2. α-Polyoxymethylen, entsteht aus reiner methylalkoholfreier wässeriger Formaldehydlösung durch Zusatz von $^1/_{10}$ Vol. konzentrierter Schwefelsäure. Schmp. 163—168°. Undeutlich kristallinisch.

3. β-Polyoxymethylen bildet deutlich kristallinische Massen vom Schmp. 163—168. Deutlich kristallinisch.

4. γ-Polyoxymethylen vom Schmp. 163—165° erhält man aus methylalkoholhaltigem Formaldehyd neben der β-Verbindung durch $^4/_{10}$ Vol. Schwefelsäurezusatz. Von der β-Verbindung kann sie durch Extraktion mit Natriumsulfitlösung befreit werden.

5. δ-Polyoxymethylen bildet sich aus der γ-Verbindung durch anhaltendes Kochen mit Wasser. Undeutlich kristallinisch.

6. α-Trioxymethylen, deutlich kristallisiert vom Schmp. 63—64°, wird durch Sublimation von Polyoxymethylen genommen.

Das käufliche Polymerisationsprodukt, welches unter dem Namen Paraform, Triformol, Paraformaldehyd bzw. Trioxymethylen in den Preisverzeichnissen angeführt wird, erhält man durch Konzentration reiner Formaldehydlösungen.

Wasserfreier Formaldehyd.

Um wasserfreien Formaldehyd darzustellen, erhitzt man 100 g sorgfältig getrockneten Paraformaldehyd in einem Kölbchen und leitet das entwickelte Gas durch ein U-Rohr, welches in eine Mischung von fester Kohlensäure und Aether eingebettet ist.

Eigenschaften: Wasserfreier Formaldehyd ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei —21° siedet. Bei —80°

---

[1]) Die festen Polymeren des Formaldehyds. Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt **27** (1907) 183; gesondert bei J. Springer, Berlin 1907.

[2]) Ber. **21** (1888) 3503.

besitzt er das spez. Gew. 0,9172, bei — 20° das spez. Gew. 0,8153. Bei starker Kälte ist er relativ lang haltbar, aber bereits bei — 20° verwandelt er sich in eine feste weisse Masse. Erwärmt man den Aldehyd in einer geschlossenen Röhre auf Zimmertemperatur, so tritt starke Erhitzung ein, es macht sich ein knatterndes Geräusch bemerkbar, und die gebildete feste Modifikation wird unter explosionsartigem Aufspritzen emporgeschleudert.

Prüfung.

Zu diesem Zwecke versetze man 6 ccm käufliche Formaldehydlösung mit 24 ccm Wasser.

10 ccm dieser Lösung dürfen weder mit Silbernitrat (HCl), Bariumchloridlösung (H_2SO_4), noch mit Schwefelwasserstoffwasser (Metalle) Fällungen bzw. Dunkelfärbung geben.

Auf Ameisensäure wird geprüft, indem man 1 ccm Formaldehydlösung mit 1 Tropfen Normal-Kalilauge versetzt. Die Mischung darf nicht mehr sauer sein, also blaues Lackmuspapier nicht mehr röten. Geringe Mengen Ameisensäure sind zugelassen. Handelt es sich darum, deren Menge festzustellen, so schüttelt man eine geringere Menge Formaldehydlösung mit reinem Kalziumkarbonat, filtriert ab und bestimmt im Filtrat das Kalzium als Kalziumoxyd. 1 g CaO entspricht = 1,64 HCOOH.

Auf mineralische Bestandteile wird die käufliche Formaldehydlösung in der Weise geprüft, indem man 20 ccm derselben in einem Platinschälchen verdampft. Man erhitzt schliesslich, bis der zurückbleibende Paraformaldehyd verbrennt. Der Verbrennungsrückstand darf nicht mehr als 0,91% der angewandten Formaldehydlösung betragen, also in diesem Falle 2 mg[1]).

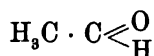
Methylalkohol wird im käuflichen Formaldehyd nach M. Stritar [2]) bestimmt, indem man 5 g Formalin mit 100 ccm destilliertem Wasser verdünnt, mit einem Ueberschuss von Ammoniak (gewöhnlich genügen 10 ccm des 12proz. Ammoniaks versetzt und hierauf destilliert, wobei man 50 ccm des Destillates in einem 100 ccm-Messkolben auffängt und nach dem Ansäuern mit reiner Essigsäure mit Wasser auf 100 ccm auffüllt. In 5 ccm dieser Lösung, welche noch Spuren von Formaldehyd enthält, wird der Methylalkohol nach dem Jodidverfahren bestimmt. Der Gehalt des untersuchten Formaldehyds an Methylalkohol (g in 100 cc) ergibt sich durch Multiplikation des gefundenen Jodsilbergewichtes mit dem Faktor 54,57.

---

[1]) Kommentar z. Deutsch. Arzneibuch. 5. Ausg. (1910) II, 597.

[2]) Z. anal. Chem. **43** (1904) 401.

Azetaldehyd,



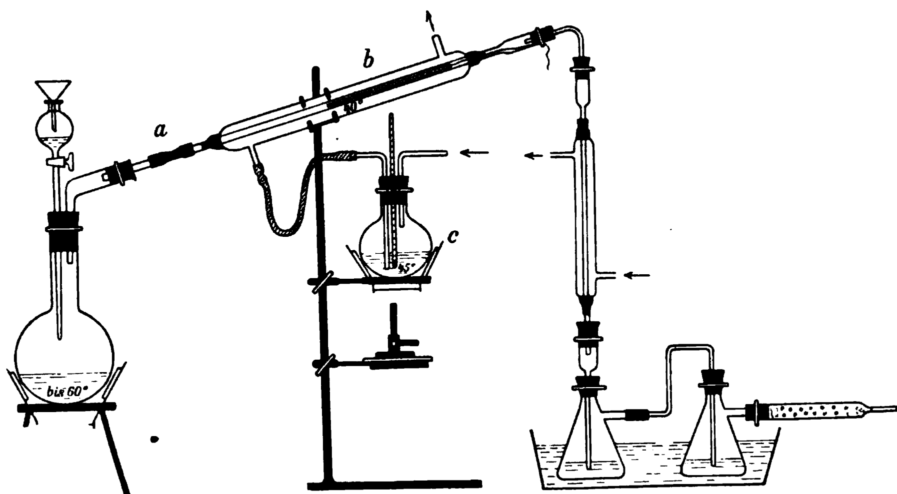
$$H_3C \cdot C{<}^{O}_{H}$$

Essigsäurealdehyd, Aethylaldehyd, Aethanal.

Für die Darstellung von Azetaldehyd gibt Henle[1]) folgende sehr zweckmässige Vorschrift:

Ein mit Tropftrichter versehener 2 Liter-Kolben ist durch ein weites Glasrohr mit Gummischlauch (a) beweglich verbunden mit einem aufsteigenden Kühler, der mit Wasser von 40° gespeist wird. Das Ther-

Fig. 3.



Aus Henle, Anleitung für d. org. präp. Praktikum.

mometer (b) wird mit einem dünnen Kupferdraht eingehängt. In dem mit dreifach durchbohrten Kork fest verschlossenen Vorwärmekölbchen (c) muss das Thermometer daher ca. 45° zeigen. (Das Vorwärmen kann auch in einem trichterförmig gerollten Bleirohr geschehen). Der absteigende Kühler wird mit kaltem Wasser gespeist. Zwei mit Kältemischungen gekühlte Vorlagen, durch ein Chlorkalziumrohr abgeschlossen, enthalten je 150 ccm trocknen, über Natrium destillierten Aether. Ein weiterer Vorstoss (d), eben eintauchend, dient als Schutz gegen das Zurücksteigen. Die Korkverschlüsse werden ev. mit Siegellack gedichtet.

Zu 200 g linsengrossen Kaliumdichromatstücken und 600 ccm warmem Wasser lässt man unter Umschütteln ein Gemisch von 250 ccm

---

[1]) Anl. f. d. org.-chem. Prakt., Akad. Verlagsanstalt Leipzig; Ann. **14** (1836) 133; **162** (1872) 141.

Alkohol und 270 g konzentrierter Schwefelsäure allmählich zutropfen. Der spontanen Erwärmung hilft man mit einer kleinen Flamme derart nach (höchstens 60°!), dass der Aldehyd lebhaft überdestilliert, Alkohol und Wasser aber möglichst vollständig zurückfliessen. Dauer der Reaktion 2—3 Stunden.

Aus der stark gekühlten ätherischen Aldehydlösung, welche das Destillat bildet, fällt man mit trockenem Ammoniakgas Aldehydammoniak. Man verfährt dabei so, dass man die Flüssigkeit in einen Stutzen bringt, denselben mit einem Kupferdrahtnetz bedeckt und durch eine, aus dem Drahtnetz herausgeschnittene Oeffnung ein sehr weites Gaseinleitungsrohr hindurchsteckt. (Vorsicht mit Flammen!) Wenn der gesamte Aldehyd gefällt ist, lässt man noch 1 Stunde lang stehen, saugt dann ab, wäscht mit wenig Aether aus und trocknet das Präparat erst an der Luft, dann in einem nicht evakuierten Exsikkator. Ausbeute 40—50 g. Wenn man das Produkt aufbewahren will, empfiehlt es sich, dasselbe in einer Röhre einzuschmelzen.

Reinen Azetaldehyd erhält man aus dem Aldehydammoniak durch Erwärmen mit dem $4^1/_2$fachen Gewicht 33proz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade am absteigenden Kühler. Die Vorlage wird dabei durch eine Kältemischung gekühlt. Man trocknet kurze Zeit mit Chlorkalzium und rektifiziert.

Eigenschaften: Azetaldehyd bildet eine farblose bewegliche, eigenartig riechende, erstickende Flüssigkeit vom Sdp. 20,8° und dem spez. Gew. 0,8009. Er ist in allen Verhältnissen mischbar mit Wasser, Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung soll neutral reagieren.

Paraldehyd, $(C_2H_4O)_3$.

Paraldehydum.

Zur Darstellung von Paraldehyd versetzt man Azetaldehyd mit ein wenig Salzsäure. Es tritt dann unter spontaner Erwärmung eine fast völlige Umwandlung in Paraldehyd ein. Zur Reinigung wird das Rohprodukt mit einer Kältemischung gekühlt, wobei der Paraldehyd erstarrt (Schmp. + 10°). Man presst ihn dann unter Vermeidung zu starker Erwärmung schnell ab und destilliert ihn zur Reinigung.

Eigenschaften: Farblose eigentümlich riechende Flüssigkeit vom Sdp. 124° (Thermometer im Dampf) und vom Schmp. + 10°. Spez. Gew. 0,99925 bei 15°. 100 Vol. Wasser lösen bei 13° 12 Vol. Paraldehyd; bei 100° löst Wasser nur noch etwa die Hälfte dieser Menge. Mit Alkohol und Aether ist er in jedem Verhältnis mischbar[1]).

---

[1]) Er soll in vor Licht geschützten Gefässen aufbewahrt werden.

Metaldehyd, $(C_2H_4O)_3$.

Zur Darstellung von Metaldehyd leitet man nach Kekulé und Zincke[1]) durch Azetaldehyd einige Blasen Chlorwasserstoff und kühlt sofort durch eine Kältemischung, filtriert nach ein bis zwei Stunden den gefällten Metaldehyd ab, destilliert das Filtrat und behandelt es in gleicher Weise wieder mit Chlorwasserstoff.

Eigenschaften: Nadeln oder tetragonale Prismen, die bei 112—115 °, ohne zu schmelzen, unter teilweiser Umwandlung in gewöhnlichen Aldehyd, sublimieren. Unlöslich in Wasser; siedender Alkohol löst 1,8%, siedender Aether 0,5%. Bei mehrtägigem Erwärmen im Rohr auf 65 ° erfolgt zur Hälfte Umwandlung in Paraldehyd, wenig Azetaldehyd und Tetraldehyd.

Propionaldehyd, $H_3C \cdot CH_2 \cdot CHO$.

Propanal.

Nach Lieben und Zeisel[2]) erwärmt man in einem mit Eiswasserkühler versehenen Kolben 100 g Gärungspropylalkohol bis nahe zum Sieden und lässt durch einen mit Hahn versehenen Tropftrichter die zur Oxydation der halben Menge, d. i. von 50 g Propylalkohol, erforderliche Menge Chromsäuremischung (82 g Kaliumbichromat und 109 g konzentrierte Schwefelsäure zu $^1/_2$ Liter mit Wasser gelöst; von etwas ausgeschiedenem Kaliumsulfat wird abgegossen) allmählich einfliessen. Die einfallenden Tropfen reagieren sehr schnell, und unter dem Alkohol sammelt sich nach und nach eine wässerige grüne Schicht an, die an Volumen zunimmt, während die obere Schicht durch Abdestillieren von Aldehyd und unverändertem Alkohol fortwährend abnimmt. Bei richtiger Leitung der Operation soll die obere Schicht ganz verschwinden, wenn eben der letzte Tropfen Chromsäuremischung eingeflossen ist. Man setzt dann die Destillation noch fort und verarbeitet das zuerst übergehende zusammen mit dem schon während der Oxydation erhaltenen Destillat auf Propionaldehyd und Wiedergewinnung von Propylalkohol. Der später destillierende Anteil wird zunächst mit Bariumkarbonat digeriert, um die Propionsäure in Salz überzuführen, und dann unter Anwendung eines wirksamen Fraktionieraufsatzes destilliert, um den bei 97 ° siedenden Propylalkohol zurückzugewinnen. Wenn dessen Lösung nach der Destillation konzentriert ist, scheidet man ihn durch Eintragen von Pottasche vollends ab.

Aus dem ersten Destillat wird durch Fraktionieren mit einem Glasperlenaufsatz der Propionaldehyd bei 45—60 ° als der flüchtigste Anteil gewonnen und durch nochmalige Fraktionierung rein erhalten. Der höher

[1]) Ber. **3** (1870) 468; **40** (1907) 212.

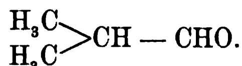
[2]) Monatsh. **4** (1883) 14.

siedende Teil wird wie oben auf Propylalkohol verarbeitet. Wenn man den zurückgewonnenen Propylalkohol immer wieder oxydiert oder von dem ursprünglich angewandten in Abzug bringt, beträgt die Ausbeute an Propionaldehyd 50—60% der angewandten Menge Alkohol.

Eigenschaften: Erstickend riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 48,8° (korr.) und vom spez. Gew. 0,804 (bei 17°). Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Isobutyraldehyd,

Isobuttersäurealdehyd, Methylpropanal.



$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} \!\!>\! CH - CHO.$$

Nach Fossek[1]) verfährt man folgendermassen zur Darstellung von Isobutyraldehyd: In einen mit Isobutylalkohol (200 g) beschickten Kolben, der vorher im Wasserbade auf 90° erwärmt wurde und durch den ein langsamer Kohlensäurestrom geht, lässt man eine für die Oxydation der nur halben Menge Alkohol hinreichende berechnete Menge stets warm gehaltenen Chromsäuregemisches (133 g Kaliumdichromat, 450 g Wasser, 180 g Schwefelsäure) in kleinen Tropfen einfliessen. Der gebildete Aldehyd destilliert dabei immer gleich ab und wird in einem guten Kühler kondensiert. Das Destillat wird ev. noch fraktioniert. Der bei 60—64° siedende Anteil ist fast reiner Isobutyraldehyd, gemischt mit etwas Azeton.

Um azetonfreien Isobutyraldehyd darzustellen, verwandelt man das nach obiger Methode erhaltene Produkt erst mittels Schwefelsäure in ein kristallisiertes Polymerisationsprodukt und depolymerisiert dieses nach der Reinigung wieder. Man versetzt z. B. 100 g des bei 60—64° siedenden Aldehyds mit 1 g konzentrierter Schwefelsäure und lässt die Flüssigkeit an einem kühlen Orte stehen. In einigen Tagen wird der Aldehyd kristallinisch (Abkühlen beschleunigt das Entstehen der Kristalle). Die erhaltenen Kristalle werden auf dem Filter gesammelt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und zwischen Filtrierpapier getrocknet. Zur Ueberführung in gewöhnlichen Isobutyraldehyd werden die Kristalle im Wasserbade geschmolzen, mit wenigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und im Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Nach ca. 1stündigem Kochen der Flüssigkeit ist stets die ganze Menge des Polymeren in Isobutyraldehyd umgesetzt, der bei der Destillation mit konstantem Siedepunkt übergeht.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 63° (unter 741 mm Druck) und vom spez. Gew. 0,7898 (bei 20°). Ihre Dämpfe verursachen, wenn sie eingeatmet werden, Uebelkeit und Kopfschmerzen.

---

[1]) Monatsh. **2** (1881) 614; **4** (1883) 660.

Monochlor-Azetaldehyd, $ClH_2C \cdot CHO$.

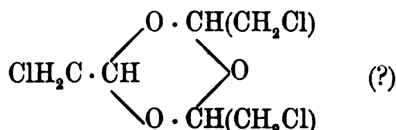
Chloressigsäurealdehyd.

Man destilliert nach H. Erdmann[1]) 50 g festen polymerisierten Chlorazetaldehyd in einem Kolben mit hohem Siedeaufsatz und vorgelegtem Kühler auf freier Flamme. Der Siedeaufsatz ist mit Bimssteinstückchen gefüllt, welche vorher mit konzentrierter Kupfervitriollösung getränkt, getrocknet und in einer Schale auf dem Gasofen bis zum Verschwinden der blauen Farbe stark erhitzt worden sind. Es destilliert wasserfreier Chlorazetaldehyd über.

Das Ueberleiten über geglühten Kupfervitriol hat den Zweck, den in Nebenreaktion in geringer Menge entstehenden Chlorwasserstoff, welcher eine Polymerisation bewirken würde, zu entfernen.

Eigenschaften: Leicht bewegliche, wasserhelle, äusserst scharf riechende Flüssigkeit, die bei 85—85,5° (korr.) siedet. Polymerisiert sich schon einige Stunden nach der Destillation zu einer festen Masse. Gibt mit Wasser unter starker Erwärmung ein kristallisiertes Hydrat von der Zusammensetzung $[CH_2Cl \cdot CHO]_2 \cdot H_2O$.

Polymerer kristallisierter Monochlor-Azetaldehyd,



Die Darstellungen von polymerem kristallisierten Monochlor-Azetaldehyd geschieht nach Natterer[2]) in folgender Weise:

1 kg Monochlorazetal wird mit 590 g entwässerter Oxalsäure in einem 2 Liter fassenden Kolben erhitzt, auf den ein geräumiger, mit grossen Glasperlen oder Glasstückchen gefüllter Dephlegmator oder Vorstoss aufgesetzt ist, welcher die mit den entweichenden Gasen mitgerissenen Flüssigkeitsteilchen zurückhält, während die Gase und flüchtigen Dämpfe in einen mit dem Vorstoss verbundenen, abwärts gerichteten Kühler übergehen, der in eine eisgekühlte Vorlage mündet. Die Temperatur des Paraffinbades wird 2 Stunden auf 100° gehalten und dann auf 150° gesteigert, aber mit der Vorsicht, dass die in den Kühler übertretenden Dämpfe die Temperatur von 100° nicht überschreiten, was man durch ein in den Vorstoss oben eingesetztes Thermometer kontrolliert. Im Kolben hinterbleibt eine dunkelgefärbte Flüssigkeit, die fast nur aus Oxalester besteht. In der Vorlage sammelt sich eine dickliche Flüssigkeit

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

[2]) Monatsh. 3 (1882) 447.

an, die man zur Entfernung geringer Mengen von Ameisensäureester und Oxalsäure noch zweimal fraktioniert; das zweite Mal geht beinahe alles (550—600 g) zwischen 87 und 91° über. Man kühlt diese Fraktion in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz gut ab und tropft nach und nach unter häufigem Umschütteln das halbe Volum abgekühlter, konzentrierter Schwefelsäure hinzu. Die Schwefelsäure löst sich langsam auf, bald aber entsteht eine Trübung und es scheidet sich an der Oberfläche ein dickes Oel aus, das nach mehrstündigem Stehen in der Kältemischung zu einer kompakten Kristallmasse erstarrt; man trennt sie von der schwefelsauren Flüssigkeit, wäscht zunächst mit Eiswasser, dann mit wenig kaltem Alkohol, kristallisiert aus heissem Alkohol um und trocknet nach dem Abpressen zwischen Papier einige Stunden über Schwefelsäure.

Eigenschaften: Feine Nadeln, die bei 87—87,5° (korr.) schmelzen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether und in heissem Alkohol. Zerfällt bei der Destillation unter Bildung des monomolekularen Chloraldehyds.

Chloral, $Cl_3C \cdot CHO$.

Trichlorazetaldehyd.

Chloral erhält man durch Zerlegung von Chloralhydrat mit Schwefelsäure.

Zu diesem Zwecke schüttelt man Chloralhydrat mit konzentrierter Schwefelsäure, hebt das sofort sich bildende freie Chloral ab und destilliert es über Marmorpulver unter sorgfältigem Fernhalten von Feuchtigkeit.

Eigenschaften: Chloral bildet eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von erstickendem Geruch. Sdp. 97,7° (korr.) und vom spez. Gew. 1,52813 (bei 9,4°).

Chloralhydrat, $Cl_3C \cdot CH(OH)_2$.

Zur Ueberführung des wasserfreien Chlorals in Chloralhydrat fügt man unter Umrühren zu 100 Teilen Chloral in mehreren Portionen rasch hintereinander 12,2 Teile Wasser. Unter erheblicher Erwärmung wird das Wasser vom Chloral aufgenommen. Man giesst die noch warme Flüssigkeit in flache Porzellanschalen und lässt es in diesen erstarren, wobei man zweckmässig die Gefässe mit Glasplatten bedeckt. Die erhaltene Kristallmasse kann aus Benzol umkristallisiert werden. Schmp. 57°.

Eigenschaften: Luftbeständige, farblose, durchsichtige, trockene nicht zusammenklebende Kristalle, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Amylalkohol, weniger leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und fetten Oelen. In Terpentinöl ist es fast unlöslich. Die wässerige

Lösung von Chloralhydrat unterliegt einer allmählichen Zersetzung in Salzsäure und Dichloraldehyd, in der weingeistigen Lösung bildet sich mit der Zeit Chloralkoholat.

Prüfung.

Die Lösung von 1 g Chloralhydrat in 10 ccm Alkohol darf blaues Lackmuspapier erst beim Abtrocknen etwas röten und durch Silbernitrat nicht sofort verändert werden. Wässerige Chloralhydratlösungen zeigen stets schwach saure Reaktion, daher wird die Prüfung auf Säuren (Salzsäure, Trichloressigsäure) in der alkoholischen Lösung vorgenommen. Tritt in der alkoholischen Lösung durch Silbernitrat sofort eine Veränderung ein, so liegt ein zersetztes Präparat vor. Erhitzt geht Chloralhydrat, ohne leicht entzündliche Dämpfe zu entwickeln, flüchtig. Diese Prüfung richtet sich nach einer Verunreinigung durch Chloralalkoholat oder Urethan.

Akrolein, $CH_2 = CH \cdot CHO$.

Akrylsäurealdehyd, Allylaldehyd, Propenal.

Kleine Mengen von Akrolein gewinnt man in einfacher Weise nach folgender Vorschrift von H. Erdmann[1]):

200 g Glyzerin, welches in einer Schale auf dem Volhardschen Gasofen so lange zur Entfernung des Wassers abgedampft ist, bis ein eingetauchtes Thermometer 170° zeigt, werden mit 400 g Kaliumbisulfat, welches in linsengrosse Stücke zerschlagen ist, in einer Flasche aus Schwarzblech von mindestens 4 Liter Inhalt zusammengebracht und am besten mehrere Tage vor dem Versuch in verschlossener Flasche aufbewahrt. Bei dem Versuch selbst wird die Flasche mit einem Kühler verbunden, an welchen sich luftdicht eine doppelt tubulierte Vorlage anschliesst. Von der Vorlage, welche sich in einer Kältemischung befindet, führt ein Abzugsrohr nach einem gut wirkenden Kamin. In Ermangelung eines gut wirkenden Abzuges kann man die die Schleimhäute heftig reizenden Dämpfe auch in die untere Luftöffnung eines Bunsenbrenners leiten. Der Inhalt der Flasche wird mit Hilfe eines Gasofens langsam erhitzt. Zuerst destilliert fast nur Wasser über, später bräunt sich die Masse und bläht sich stark auf. Nun destilliert neben Wasser und schwefliger Säure eine beträchtliche Menge Akrolein ab. Die Destillation dauert mehrere Stunden und wird erst unterbrochen, wenn keine erhebliche Menge von Flüssigkeit mehr übergeht.

Das Destillat besteht aus zwei Schichten, wovon die obere Akrolein, die untere Wasser ist. Dasselbe enthält beträchtliche Quantitäten

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke; Ber. **32** (1890) 1352; **35** (1902) 1136.

von Schwefeldioxyd; zu seiner Entfernung setzt man zu dem Gemisch so lange gepulverte Bleiglätte, bis dieselbe auch beim kräftigen Umschütteln nicht mehr in weisses Bleisulfit verwandelt wird. Sobald dies geschehen, wird die ganze Masse auf dem Wasserbade abdestilliert, wobei man wiederum für gute Kühlung der Vorlage Sorge trägt. (Alle diese Operationen werden wegen der stark aggressiven Natur der entwickelten Dämpfe zweckmässig unter dem Abzuge ausgeführt.) Das so erhaltene Präparat wird mit Chlorkalzium getrocknet und nochmals aus dem Wasserbade destilliert. Ausbeute ca. 35 g reines Akrolein.

Zur präparativen Darstellung von Akrolein in etwas grösserem Maßstab haben A. Wohl und B. Mylo[1]) ein Verfahren ausgearbeitet, bei welchem dampfförmiges Glyzerin durch die katalytische Wirkung erhitzten, wasserfreien Magnesiumsulfats zersetzt wird. Dazu erwies sich ein senkrecht stehendes, elektrisch geheiztes Metallrohr als sehr brauchbar, bei dem leicht durch Regulierung der Stromstärke die günstigste Reaktionstemperatur eingestellt und durch eine passend vorgelegte Kolonne unverbrauchtes Glyzerin zu erneuter Umsetzung zurückgeführt werden kann. Man erhält dabei in etwa 5 Stunden aus 1,5 kg Glyzerin 60% der Theorie an Akrolein, vollkommen frei von schwefliger Säure und auch sonst sehr rein (Sdp. 50—52 ^{0}) und kann also in einem Arbeitstag etwa 1 kg Akrolein herstellen; ein besonderer Vorteil liegt noch darin, dass ohne Beeinträchtigung der Ausbeute auch verdünntes Glyzerin verarbeitet werden kann. Die Apparatur und die Ausführung des Verfahrens gestaltet sich folgendermassen:

Zur Zersetzung des Glyzerins ist ein elektrisch geheiztes Kupferrohr mit Rücklaufvorrichtung geeignet, wie es in ähnlicher Anordnung von Bouvault[2]) für andere Zwecke verwendet worden ist. Die Länge des Rohres beträgt 95 cm, sein Durchmesser 35 mm. Der zur Heizung dienende Nickelindraht von ca. 60 m Länge und 1 mm Stärke (Widerstand ca. 30 Ohm.) wird auf das mit einer 3 mm dicken Schicht von Asbestpappe isolierte Rohr so aufgewickelt, dass die Windungen an den Enden ca. 1 mm, in der Mitte des Rohres 2—3 mm Abstand haben. Dadurch wird eine gleichmässige Temperatur des Rohres erzielt [3]), die für einen guten Verlauf der Reaktion unbedingt notwendig ist. Um die Wärmeabgabe nach aussen einzuschränken, muss man es mit einer starken Schicht von Asbestpappe umgeben. Der untere Teil des Rohres trägt einen Flansch, der mittels Schrauben und zwischengelegter Asbestpappe die dichte Verbindung mit einem ca. 750 ccm fassenden Kupferkolben

[1]) Ber. **45** (1912) 2046.

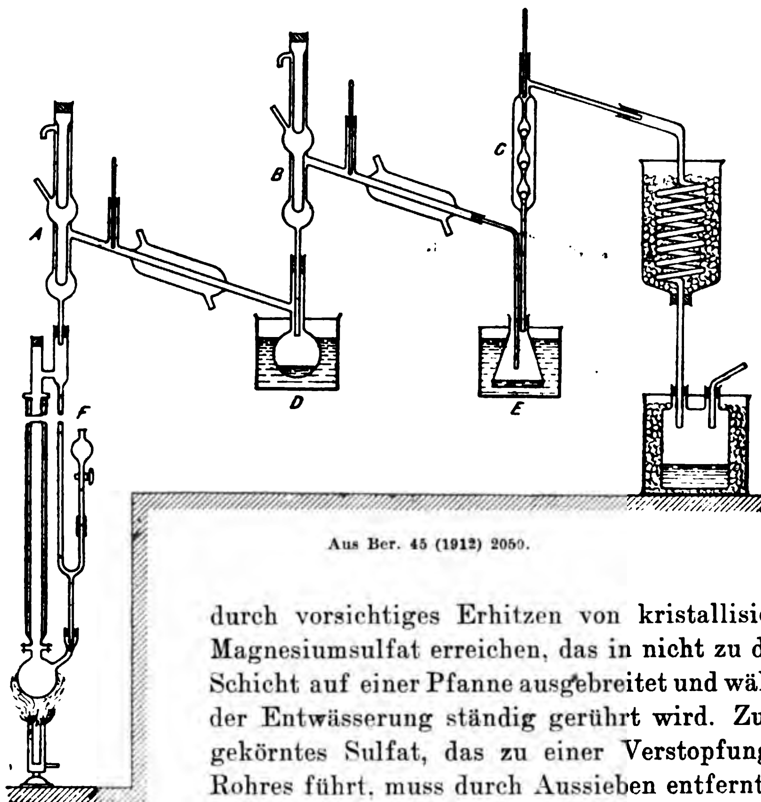
[2]) Bull. Soc. (4) **3** (1908) 120.

[3]) Nötigenfalls muss der Heizdraht an den Enden des Rohres, an welchen die Abkühlung beträchtlich ist, in doppelter oder dreifacher Lage gewickelt werden.

mit seitlichem Tubus [1]) gestattet; der obere Teil kann mit Hilfe einer seitlichen Abzweigung und eines Glasrohres, wie es aus der Figur ersichtlich ist, mit dem unteren Tubus verbunden werden. Vor Anstellung des Versuches wird das Rohr auf gleichmässige Temperaturbeschaffenheit geprüft und für die einzelnen Temperaturen die Stromstärke ermittelt.

Das Rohr wird mit 320—350 g entwässertem Magnesiumsulfat von ungefähr Erbsenkorngrösse beschickt. Die passende Körnung lässt sich

Fig. 4.



Aus Ber. 45 (1912) 2050.

durch vorsichtiges Erhitzen von kristallisiertem Magnesiumsulfat erreichen, das in nicht zu dicker Schicht auf einer Pfanne ausgebreitet und während der Entwässerung ständig gerührt wird. Zu fein gekörntes Sulfat, das zu einer Verstopfung des Rohres führt, muss durch Aussieben entfernt werden. A und B sind Kolonnen nach Hahn [2]), die eine sehr gute Trennung der Zersetzungsprodukte des Glyzerins ohne sonderliche Ueberwachung der Apparatur ermöglichen. Die Kolonne A ist mit gesättigter Kaliumchloratlösung (Sdp. 104°), B mit Azeton gefüllt. C ist eine Mehrkugelkolonne mit Vakuummantel. Die Kolonne A verhindert ein Uebergehen unzersetzten Glyzerins; durch die Kolonne B werden Wasser und Akrolein getrennt; mit Hilfe der Kolonne C werden die letzten Anteile von Wasser zurückgehalten. Das Bad D wird

[1]) Der Apparat muss in seinen sämtlichen Teilen hart gelötet sein.

[2]) Ber. 43 (1910) 419.

auf 120°, das Bad E auf 75—80° geheizt. Die Kühlschlange und die als Vorlage dienende Woulffsche Flasche, die mit dem Abzug in Verbindung steht, werden mit Eis gekühlt.

Die Temperatur des Katalysatorrohres soll 330—340° betragen (220 Volt, ca. 4,6 Amp.); sie wird mittels vorgelegten Widerstandes nach der Ampèrezahl[1]) eingestellt. Jetzt wird mit Hilfe des Tropftrichters F Glyzerin (87proz.) in ziemlich lebhaftem Tempo in den mit einem Dreibrenner erhitzten Kupferkolben eingetröpfelt. In Kürze beginnt oben ein lebhafter Strom von Wasser, Akrolein und den übrigen Zersetzungsprodukten des Glyzerins zu entweichen. Die Kolonne A soll nur schwach arbeiten und Glyzerin von ihr nur in mässiger Menge zurücktropfen. Das Thermometer der Kolonne A zeigt in der Regel 110 bis 120°; das der Kolonne B ca. 60°, das Thermometer von C 50 bis 52°. Die Reaktion ist dann in geregeltem Gang, wenn in der Kolonne A, worauf besonders zu achten ist, nur mässige oder gar keine Entwicklung gelblichbrauner Dämpfe auftritt. Im anderen Fall ist entweder die Temperatur des Katalysatorrohres zu hoch oder, wenn diese richtig eingestellt war, die Menge des Glyzerins zu klein und dementsprechend durch schnelleres Zutröpfeln zu vergrössern. Die Unregelmässigkeit in der Zersetzung des Glyzerins macht sich sofort durch ein Sinken des Thermometers in C bemerkbar, und das Akrolein ist dann durch Azetaldehyd verunreinigt. Wenn der Apparat richtig eingestellt ist, so verarbeitet er ohne sonderliche Ueberwachung 1,5 kg Glyzerin in ca. 5 Stunden mit einer Ausbeute von 60% der Theorie an Akrolein, ohne dass innerhalb dieser Zeit der Katalysator erneuert zu werden braucht; war die Entwässerung genügend vorsichtig durchgeführt, so ist er auch noch länger wirksam.

Durch die beschriebene Apparatur, bei der das Rohprodukt sofort einer zweimaligen Destillation unterworfen wird, werden die Verluste an Akrolein durch unnötiges Stehenlassen in Gegenwart der übrigen Zersetzungsprodukte des Glyzerins und dadurch bedingte Polymerisation auf ein Minimum herabgedrückt; auch wird das lästige Umgiessen der Destillate vermieden.

Eigenschaften: Akrolein bildet eine heftig riechende, zu Tränen reizende Flüssigkeit vom Sdp. 52,4°. Es ist löslich in 2—3 Teilen Wasser, oxydiert sich leicht an der Luft zu Akrylsäure und polymerisiert sich beim Aufbewahren zu Disakryl. Die Polymerisation vollzieht sich im Lauf weniger Minuten, wenn man das Akrolein mit etwas Alkali oder einer Lösung von Zyankalium versetzt.

---

[1]) Bei Zunahme der Stromstärke um 0,1 Amp. betrug nach Beobachtungen von Wohl und Mylo die Temperatursteigerung ca. 10°.

Krotonaldehyd, $H_3C \cdot CH = CH \cdot CHO$.

Buten(2)-al.

Die Darstellung des Krotonaldehyds von Seyewetz und Bardin[1]) ist folgende:

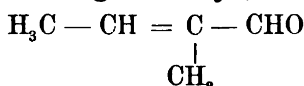
Zu 200 g Azetaldehyd (95—100proz.), der auf 0° abgekühlt ist, fügt man langsam 50 ccm einer 15proz. Natriumsulfitlösung, wobei man dafür sorgt, dass die Temperatur nicht über 2 oder 3° steigt. Wenn alles Sulfit zugefügt ist, steigt die Temperatur plötzlich und kann 40° erreichen; dies ist das Zeichen, dass die Reaktion beendet ist. Von dem Augenblick an, wo die Temperatursteigerung eingetreten ist, kühlt man die Mischung energisch mit Eis, um die Temperatur so schnell als möglich wieder auf etwa 0° zu bringen, da andernfalls Gelbfärbung und Bildung von Aldehydharz eintritt. Wenn die Reaktion beendet ist, ist die Mischung zähflüssig und besitzt den Geruch des Krotonaldehydes. Man schüttelt dreimal mit Aether aus (einmal mit dem gleichen Volumen, zweimal mit der Hälfte) und destilliert dann den Aether ab. Es hinterbleibt ein gelbgefärbter Rückstand, der lebhaft nach Krotonaldehyd riecht.

Bei der Rektifikation gibt diese Flüssigkeit Aether, Aldehyd, dann einen zwischen 70° und 105° siedenden Anteil, der sich in zwei Schichten teilt. Die obere Schicht besteht aus Krotonaldehyd, die untere ist eine wässerige Lösung dieses Aldehydes. (Das Wasser kommt jedenfalls von Umsetzung während der Destillation.) Man trennt den Krotonaldehyd vom Wasser durch Sättigen des letzteren mit Chlorkalzium vollständig und rektifiziert schliesslich noch einmal, indem man den zwischen 104 und 105° siedenden Anteil auffängt.

Ausbeute: etwa 49% der Theorie.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 104—105°. Riecht stark verdünnt obstartig, konzentrierter höchst stechend und akroleinartig. Färbt sich beim Aufbewahren bald gelb. Ziemlich löslich in Wasser. Liefert mit konzentrierter Bisulfitlösung eine kristallisierende Bisulfitverbindung, welche auf Zusatz von Soda den Aldehyd nicht wieder abscheidet.

Tiglinaldehyd,



α, β-Dimethylakrolein, Guajol 2-Methyl-2-Butenol.

Nach Lieben und Zeisel[2]) verfährt man folgendermassen:

In einem eisernen Autoklaven oder in eisernen Verschlussröhren wird ein Gemenge von 250 ccm Propylaldehyd und 195 ccm Azetal-

[1]) Compt rend. **141** (1905) 259.

[2]) Monatsh. **7** (1887) 54.

dehyd und 545 ccm 27,7proz. Natriumazetatlösung (ber. auf wasserfreies Natriumazetat) 24—30 Stunden auf 100° erhitzt. Dabei tritt eine sehr merkliche Kontraktion des Gesamtvolumens und zugleich starke Vergrösserung der wässerigen Schicht ein, während die aufschwimmende ölige Schicht sich hellgelb färbt. Der gesamte Inhalt wird aus einem Kolben von 2 Liter Inhalt mit vorgelegtem Kühler destilliert, so lange mit den Wasserdämpfen noch Tiglinaldehyd ölförmig übergeht. Die von dem so erhaltenen rohen Tiglinaldehyd getrennte wässerige Schicht enthält noch Aldehyd, der durch erneute teilweise Destillation oder bequemer durch Aussalzen ölförmig abgeschieden und mit der Hauptportion vereinigt wird. Das noch sehr unreine Rohprodukt wird der fraktionierten Destillation im Kohlensäurestrom unterworfen, das bei 115—120° übergehende Destillat gesondert aufgefangen, über Chlorkalzium getrocknet und in einer Kohlensäureatmosphäre nochmals fraktioniert. Das hiebei zwischen 114 bis 116° Uebergehende ist reiner Tiglinaldehyd.

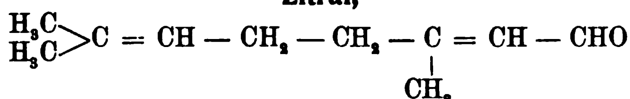
Bei Verarbeitung von 360 g des Aldehydgemisches erhält man folgende Produkte:

Zurückgewonnener, der Kondensation entgangener Aldehyd (hauptsächlich Propionaldehyd) . . .	80 g
Fraktion 115—120°	105 g
Mit Wasserdampf destilliertes, über 140° siedendes Oel	50 g
Zwischenfraktion, teils unter, teils über der Hauptfraktion	10 g
Mit Wasserdampf nicht flüchtiges Oel	40 g

Die Ausbeute an annähernd reinem Kondensationsprodukt beträgt demnach etwa 37,5% (82,3% theoretisch) von der angewandten Aldehydmenge; der in beträchtlicher Menge zurückgewonnene Propionaldehyd ist natürlich direkt wieder zu einer folgenden Operation verwendbar.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit von durchdringendem, an Bittermandelöl erinnernden Geruch, welche bei 115—116° (unter 739 mm Druck) siedet. Spez. Gew. 0,871 (bei 15°). Löslich im 40—50fachen Volumen Wasser.

Zitral,



Geranial; Geraniumaldehyd.

Nach Semmler und Tiemann[1]) verfährt man folgendermassen: Man fügt zu einer Lösung von 20 g Kaliumbichromat in 25 g konzentrierter Schwefelsäure und 200 ccm Wasser in einer Portion 30 g Geraniol,

[1]) Ber. 23 (1890) 2966; 24 (1891) 201; 26 (1893) 2710, 2719.

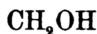
wobei man das Gemenge anfangs kalt hält und dann der allmählich eintretenden Selbsterwärmung überlässt. Bei fortwährendem kräftigen Umschütteln ist die Reaktion nach $^1/_2$ Stunde vollkommen beendigt. Beim Zusammenbringen des Geraniols mit dem Chromsäuregemisch tritt sofort Gelbfärbung und allmählich eine durch Nebenreaktionen veranlasste Dunkelfärbung des Oeles ein. Nach Beendigung der Einwirkung des Chromsäuregemisches auf das Geraniol destilliert man, nachdem man das Ganze vorher schwach alkalisch gemacht hat, mit Wasserdämpfen ab. Es destilliert dabei ein angenehm nach Orangen und Zitronen riechendes Oel über. Die Oelschicht wird sofort abgehoben und mit frisch bereiteter Natriumbisulfitlösung geschüttelt. Nach wenigen Augenblicken erstarrt das Ganze zu einem Kristallbrei. Nach kurzem Stehen an einem kühlen Ort saugt man die Natriumbisulfitverbindung ab, presst zwischen Filtrierpapier und zieht die zurückbleibenden Kristalle mit Aether aus, um das anhaftende Oel zu entfernen. Es bleiben schneeweisse Kristalle zurück.

Um aus der Bisulfitverbindung den Aldehyd zu gewinnen, setzt man Natriumkarbonat im Ueberschuss zu und destilliert mit Wasserdämpfen ab. Mit den Wasserdämpfen geht ein wasserhelles, farbloses Oel über, welches abgehoben und über Chlorkalzium getrocknet wird.

Auch aus dem technischen Lemonöl lässt sich Zitral ohne Schwierigkeit gewinnen[1]). Dasselbe enthält den Aldehyd bereits fertig gebildet. Durch Schütteln mit Bisulfitlösung usf. ist er rein zu isolieren.

Eigenschaften: Wasserhelle, farblose Flüssigkeit von sehr angenehmen Geruch. Sdp. 224—228° (unter Atmosphärendruck). Spez. Gew. 0,8868 (bei 20°).

Glykolaldehyd,







Oxyessigsäurealdehyd, Aethanolal.

Eine wässerige Lösung von Glykolaldehyd erhält man in einfacher Weise nach Marckwald und Ellinger[2]). Man kocht Glykolazetal mit etwa der gleichen Menge Wasser und einigen Tropfen Salzsäure oder Schwefelsäure, wobei es vorteilhaft ist, einen Teil des entstehenden Alkohols abdestillieren zu lassen. Die beiden Flüssigkeitsschichten vermischen sich nach kurzem Kochen und man erkennt das Ende der Verseifung daran, dass in einer Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von viel Wasser eine Abscheidung von Oeltröpfchen nicht mehr stattfindet. Destil-

[1]) Tiemann, Ber. **31** (1898) 2317.
[2]) Ber. **25** (1892) 2984.

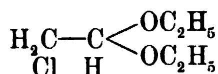
liert man nunmehr die Flüssigkeit, so geht zuerst der Alkohol über, der sehr wenig von dem Aldehyd enthält; dann destilliert ein Gemenge von Wasser und Glykolaldehyd über, bis schliesslich im Rückstand Zersetzung eintritt. Man kann nach diesem Verfahren leicht völlig reine und verhältnismässig konzentrierte Lösungen des Glykolaldehydes bereiten, wenn man die Spaltung des Azetals durch Schwefelsäure bewirkt, den Alkohol abdestilliert und die Schwefelsäure durch Bariumkarbonat wieder entfernt.

Die Reindarstellung von Glykolaldehyd gelingt auf diese Weise nicht. Um wasserfreien Glykolaldehyd zu erhalten, zersetzt man nach Fenton und Jackson[1]) Dioxymaleinsäure mit wenig Wasser bei 50—60° und dampft dann in starkem Vakuum das Wasser bei 40° ab. Man steigert nun die Temperatur allmählich und erhält bei 100° ein sirupdickes Destillat, das allmählich kristallisiert.

Eigenschaften: Farblose, schiefe Platten vom Schmp. 95 bis 97°. Leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, schwer in Aether. Etwas flüchtig mit Wasser- und Alkoholdämpfen.

Die wässerige Lösung färbt sich beim Erwärmen mit Alkalien gelb wie eine Zuckerlösung. Sie reduziert Fehlingsche Lösung schon in der Kälte. Aether entzieht ihr keine Spur des Aldehyds.

Chlorazetal,



I. Aus Dichloräther.

Auf Grund einer von Lieben[2]) stammenden Methode verfährt man nach H. Erdmann[3]) folgendermassen:

84 g in Scheiben geschnittenes Natrium werden in 1 Liter absoluten Alkohol, der sich in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben befindet, allmählich eingetragen; schliesslich wird noch bis zum Verschwinden des Metalles auf dem Wasserbade gekocht. Nach dem Erkalten stellt man den Kolben in Eiswasser und lässt unter Umschütteln aus einem Tropftrichter 500 g Dichloräther eintropfen. Es findet sofort Abscheidung von Chlornatrium statt, und der scharfe Geruch des Dichloräthers verwandelt sich in einen angenehmen, erfrischenden. Nachdem der gesamte Dichloräther eingetragen ist, erhitzt man 6 Stunden lang im

---

[1]) J. Chem. Soc. **75** (1899) 575.

[2]) Ann. **146** (1868) 193.

[3]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

Wasserbade am Rückflusskühler, um die Reaktion zu vollenden, und behandelt die erkaltete Mischung mit Wasser. Das hiebei abgeschiedene braungelb gefärbte Oel kocht man 5 Stunden mit konzentrierter wässeriger Kalilauge am Rückflusskühler, trennt es im Scheidetrichter von der alkalischen Flüssigkeit und wäscht es mit Wasser und Chlorkalziumlösung, um es vom Alkohol zu befreien. Man trocknet dann mit Chlorkalzium und fraktioniert, wobei die Hauptmenge zwischen 156 und 160° übergeht. Ausbeute 400 g Monochlorazetal.

II. Aus Alkohol.

H. Erdmann[1]) gibt folgende Vorschrift:

Eine dreifach tubulierte Woulffsche Flasche wird mit 1 Liter 99proz. Alkohol beschickt. In die Tuben wird mittels Stopfen ein Gaszuleitungsrohr, ein Thermometer und ein Luftkühlrohr eingesetzt, worauf man den ganzen Apparat in ein Kühlgefäss stellt. Letzteres ist mit kontinuierlichem Wasserzufluss und -abfluss versehen. Nun leitet man so lange Chlor in den Alkohol ein, bis das spez. Gew. der Flüssigkeit 1,028 (bei 25°) beträgt, wozu etwa 450 g Chlor nötig sind. Die chlorierte Flüssigkeit wird mit $^1/_2$ Liter Alkohol vermischt und 3 Stunden am Rückflusskühler auf etwa 70° erhitzt. Man fügt dann Marmorstücke hinzu und trägt nach 24stündigem Stehen noch so lange Schlemmkreide ein, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt. Unter fortwährendem Umschütteln lässt man dann aus einem Tropftrichter Wasser zutropfen und destilliert schliesslich das Gemisch mit Wasserdampf so lange, bis keine Oeltropfen mehr übergehen. Im Destillat wird das Chlorazetal durch weiteren Wasserzusatz abgeschieden. Die Oelschicht wird von der wässerigen Schicht getrennt und letztere mit Kochsalz gesättigt, wodurch noch eine kleine Menge des Oeles abgeschieden wird.

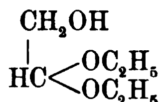
Das so erhaltene Chlorierungsprodukt wird der fraktionierten Destillation unterworfen. Hiebei erhält man etwa 235 g einer Flüssigkeit vom Sdp. 153—180°. Aus letzterer wird durch nochmalige Destillation das Monochlorazetal rein erhalten. Ausbeute ca. 200 g.

Eigenschaften: Wasserhelle, farblose Flüssigkeit von angenehmem, erfrischendem Geruch, die bei 156,8° siedet und bei 15° das spez. Gew. 1,026 besitzt.

---

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

Glykolazetal,



Nach einer von Marckwald und Ellinger[1]) etwas modifizierten Methode von Pinner[2]) verfährt man folgendermassen: Man erhitzt in einem kleinen eisernen Autoklaven 100 g Chlorazetal, 100 ccm Alkohol und 40 g gepulvertes Aetzkali 12 Stunden lang auf 160—180°. Das Reaktionsprodukt giesst man in Wasser, schüttelt mit Aether aus und erhitzt den nach dem Abdestillieren des Aethers hinterbleibenden Rückstand nochmals mit 10 g Aetzkali und 25 ccm Alkohol auf 160°. Das Reaktionsprodukt bringt man wieder in Wasser, schüttelt mit Aether aus und destilliert den nach dem Verjagen des Aethers hinterbleibenden Rückstand.

Eigenschaften: Farblose, wie Azetal riechende Flüssigkeit, die bei 167° siedet. Durch Einwirkung verdünnter Säuren entsteht Glykolaldehyd.

Azeton, $H_3C - CO - CH_3$.

Dimethylketon, Propanon.

Um ganz reines Azeton aus dem technischen Präparat zu erhalten, stellt man aus letzterem die Natriumbisulfitverbindung dar und zerlegt sie wieder mittels Soda.

Man schüttelt das Azeton mit einem ziemlich grossen Ueberschuss von konzentrierter Natriumbisulfitlösung. Unter beträchtlicher Wärmeentwicklung entsteht zunächst eine Lösung; beim Erkalten scheidet sich die Natriumbisulfitverbindung in schönen Kristallblättchen ab. Sie wird abgesaugt, mit etwas Natriumbisulfitlösung gewaschen, dann gut abgepresst und in überschüssige Sodalösung eingetragen, worauf das reine Azeton abdestilliert wird. Nach dem Trocknen mit Kalziumchlorid wird es nochmals destilliert.

Handelt es sich nur darum, Gehalt an Säure, Methylalkohol und Wasser zu entfernen, so schüttelt man das Azeton zunächst mit Pottaschelösung, filtriert, destilliert, trocknet über Kalziumchlorid und destilliert neuerdings.

Eigenschaften: Leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit von eigenartigem Geruch. Sdp. 56,3°; spez. Gew. 0,812 bei 0°. Mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar.

---

[1]) Ber. 25 (1892) 2984.

[2]) Ber. 5 (1872) 150.

Prüfung.

Nichtflüchtiger Anteil. 30 g dürfen beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen.

Reduzierende Substanzen. Wird das Azeton mit 0,1proz. Lösung von Permanganat behandelt, so soll die Farbe mindestens mehrere Minuten lang bestehen bleiben.

Säure: Blaues Lackmuspapier darf nicht gerötet werden.

Wasser: Man mischt 50 ccm des zu prüfenden Azetons mit 50 ccm Petroläther (Sdp. 40—60°). Wenn Wasser vorhanden ist, bilden sich zwei Schichten, andernfalls entsteht eine klare Lösung.

Monochlorazeton, $H_3C-CO-CH_2Cl$.

I. Darstellung aus Azeton und Chlor.

Die Darstellung von Monochlorazeton geschieht nach Fritsch[1]) in folgender Weise:

Eine vierfach tubulierte Woulffsche Flasche wird mit 500 g Azeton vom Sdp. 56—58° und 125 g Marmor beschickt. In die vier Tuben befestigt man mittels Stopfen ein Chlorzuleitungsrohr, ein Thermometer, einen Tropftrichter und einen Vorstoss für einen Rückflusskühler. Der so hergerichtete Apparat wird in ein Kühlgefäss eingestellt, welches mit kontinuierlichem Wasserzufluss und -abfluss eingerichtet ist. Nun leitet man einen mässigen Chlorstrom ein und lässt gleichzeitig sehr langsam 315 ccm Wasser zutropfen. Die Temperatur darf nicht über 30° steigen, aber auch nicht unter 10° sinken.

Der Chlorstrom wird abgestellt, wenn nur noch wenige Stücke Marmor vorhanden sind; dann lässt man das Chlorierungsprodukt bei etwa 40° einige Stunden stehen, bis die Kohlensäureentwicklung beendigt ist. Während dieser Zeit ist darauf zu achten, dass immer noch Marmor in der Flasche vorhanden ist; sollte er nahezu aufgebraucht sein, so gibt man noch einige Stücke zu dem Chlorierungsprodukt. Nach beendeter Kohlensäureentwicklung giesst man von dem unveränderten Marmor ab und trennt beide Schichten durch den Scheidetrichter. Die obere Schicht enthält das Monochlorazeton nebst überschüssigem Azeton, die untere im wesentlichen eine konzentrierte Chlorkalziumlösung, nur sehr wenig Monochlorazeton und den kleineren Teil des unverbrauchten Azetons.

Aus dem rohen Monochlorazeton erhält man durch fraktionierte Destillation das reine Monochlorazeton mit dem Sdp. 118—120°. Der

[1]) Ann. **279** (1894) 313.

Nachlauf ist ein Gemisch von Mono- und Dichlorazeton und kann auf Pentachlorazeton (s. dort) verarbeitet werden.

Bezüglich des chemischen Vorganges ist zu bemerken, dass der Zusatz von Marmor den Zweck hat, die kondensierende Wirkung der entstehenden Salzsäure zu verhindern; durch das zutropfende Wasser wird das Chlorkalzium in Lösung gebracht. Die gesamte Menge Wasser darf nicht von vornherein auf einmal zugesetzt werden, da sonst das Chlor, besonders bei starker Abkühlung, lange Zeit ganz ohne Kohlensäureentwicklung absorbiert wird. Lässt man dann das Gefäss einige Zeit stehen, so tritt die Reaktion plötzlich sehr stürmisch ein. Ist einmal zu viel Wasser eingeflossen, was an der durch Chlor bewirkten Gelbfärbung der Flüssigkeit erkennbar ist, so stellt man das Kühlwasser ab. Nach kurzer Zeit steigt dann die Temperatur und bei etwa 25° tritt Entfärbung ein. Bei der Chlorierung selbst kann die Temperatur zwischen 10° und 30° liegen.

Nach A. Kling[1]) empfiehlt es sich die Reaktion bei 60° auszuführen, da die intermediär gebildete unterchlorige Säure das wirkende Agens ist und diese bei genannter Temperatur sofort wieder zerfällt. Genannter Autor betont besonders, dass unter diesen erwähnten Bedingungen keine explosiven Erscheinungen auftreten.

II. Darstellung durch Elektrolyse.

Zur Darstellung des Monochlorazetons[2]) verwendet man nach Richard eine Mischung von gleichen Raumteilen Azeton und konzentrierter Salzsäure (22° Baumé). Die Elektrolyse wird bei Zimmertemperatur mit Platinelektroden zur Ausführung gebracht. Ein Diaphragma ist entbehrlich, da Chlorazeton kathodisch am Platin nur schwer reduziert wird. Erhöhung der Temperatur ist schädlich, es ist daher für gute Kühlung Sorge zu tragen. Bei der Stromdichte von 3,6 Amp. pro Quadratdezimeter erhält man rund 80% Stromausbeute an Chlorazeton. Die Verluste sind auf Kosten der Oxydation des Azetons und Bildung von gasförmigen Chlor zu setzen. Durch Steigerung der Konzentration an Azeton (2 Teile Azeton auf 1 Teil konzentrierte Salzsäure und der Stromstärke (D Amp./qdm = 7,2) lässt sich eine vollständige Ausnutzung des elektrolytischen Chlors erzielen. Die Ausbeute steigt bis auf 95,7%, das erhaltene Rohprodukt ist jedoch nicht so rein.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit von heftigem, zu Tränen reizendem Geruch. Sdp. 119°; spez. Gew. 1,154 (bei 15°).

---

[1]) Bull. Soc. (3) **33** (1905) 322.

[2]) Compt. rend. **133** (1901) 878 u. Hahn-Moser, „Die elektrolytischen Prozesse der organischen Chemie", S. 87.

Sym. Dichlorazeton, $ClH_2C-CO-CH_2Cl$.

1,3-Dichlorpropanon.

Nach Erlenbach[1]) verfährt man zur Darstellung von sym. Dichlorazeton folgendermassen:

In einen Literkolben bringt man 100 g Dichlorhydrin und in einer Portion 80 g sehr fein gepulvertes Kaliumdichromat. Zu dem Gemisch wird im Laufe eines Tages eine kalte Mischung von 65 ccm konzentrierter Schwefelsäure mit 150 ccm Wasser in kleinen Portionen hinzugegeben, wobei der in Eiswasser gut gekühlte Kolbeninhalt häufig und kräftig umgeschüttelt wird. Anfänglich wird fast die ganze Chromsäure nur zur Bildung von Dichlorazeton verwendet, erst gegen Ende der Reaktion bilden sich grössere Mengen Kohlensäure. Es ist nicht ratsam, das Gemisch über Nacht stehen zu lassen, wenn noch unangegriffenes Kaliumdichromat vorhanden ist; lässt sich dieses nicht mehr ganz zur Reaktion bringen, so reduziert man den unveränderten Rest durch langsamen Zusatz von Alkohol unter kräftigem Umschütteln. Man lässt dann das Ganze über Nacht stehen, hebt die auf der Chromalaunlösung schwimmende Oelschicht ab und schüttelt die wässerige Lösung 3—4mal mit Aether aus. Das abgehobene und nach dem Abdestillieren des Aethers zurückbleibende Oel wird mit der $1^1/_2$—2fachen Menge einer konzentrierten Lösung von Natriumbisulfit geschüttelt, wobei sich die Oelschicht bedeutend vermindert und eine starke Wärmeentwicklung eintritt. Hat sich die Flüssigkeit auf 30—35 ^{0} abgekühlt, so hebt man das unveränderte Dichlorhydrin ab, zieht wieder 3—4mal mit Aether aus und stellt das Gefäss in Eis. Nach kurzer Zeit beginnt die Kristallisation und die Flüssigkeit erstarrt zu einem Kristallbrei, der abgesaugt und mit wenig Wasser nachgewaschen wird. Man erwärmt die Kristalle dann in einem Kolben mit verdünnter Schwefelsäure am Rückflusskühler, und lässt, wenn keine schweflige Säure mehr entweicht, auf ca. 30 ^{0} erkalten. Von dem am Boden sich ansammelnden Oel wird abgegossen und die Flüssigkeit einige Male mit Aether ausgezogen. Die Aetherauszüge werden mit dem abgeschiedenen Dichlorazeton vereinigt, mit Chlorkalzium entwässert, der Aether abdestilliert und das Dichlorazeton für sich destilliert, wobei alles bei 172 ^{0} übergeht.

Die von den Kristallen der Natriumbisulfitverbindung abgesaugte Flüssigkeit, welche noch etwas Doppelverbindung gelöst enthält, wird mit dem halben Volumen kalter 50proz. Schwefelsäure nach und nach versetzt und am Rückflusskühler erwärmt, bis die schweflige Säure entwichen ist; dann wird das Dichlorazeton mit Wasserdampf überdestilliert, das Destillat mit kohlensaurem Natron neutralisiert, mit Aether aus-

[1]) Ann. **269** (1892) 46.

geschüttelt, die ätherische Lösung mit Chlorkalzium entwässert und der Rückstand nach dem Abdestillieren des Aethers für sich destilliert.

Die ätherischen Auszüge, welche das unangegriffene Dichlorhydrin enthalten, werden zur Wiedergewinnung desselben mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt, entwässert, der Aether wird abdestilliert und der Rückstand fraktioniert.

Von 300 g Dichlorhydrin werden 160 g nach der Oxydation zurückgewonnen. Die 140 g, welche oxydiert sind, geben 80 g reines Dichlorazeton (67 g aus der kristallisierten Bisulfitverbindung und 13 g aus der Mutterlauge), d. i. eine Ausbeute von ca. 57% vom Gewicht des in Reaktion getretenen Dichlorhydrins.

Eigenschaften: Sehr heftig riechende Nadeln oder rhombische Tafeln, die bei 43° schmelzen. Sdp. 173—173,4° (korr. bei 759 mm); schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Pentachlorazeton, $Cl_3C-CO-CHCl_2$.

Pentachlorpropanon.

Nach Fritsch[1]) werden 400 g des Gemenges von Mono- und Dichlorazeton (s. unter Monochlorazeton) in einem mit langem Luftkühlrohr versehenen Kolben im direkten Sonnenlicht mit trockenem Chlor behandelt; anfangs tritt Selbsterwärmung ein, späterhin wird die Einwirkung des Chlors durch Erhitzen des Kolbens im siedenden Wasserbade unterstützt. Man unterbricht die Chlorierung, wenn sichtlich kein Chlor mehr aufgenommen wird.

Bei der fraktionierten Destillation geht der Hauptteil zwischen 190° und 210° über. Die Fraktion 190—195° enthält das Pentachlorazeton. Ausbeute gegen 200 g.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 192° bei 753 mm und vom spez. Gew. 1,69 (bei 15°). Der Geruch der Verbindung ist ähnlich demjenigen des Chlors.

Methyl-Aethyl-Keton, $H_3C-CO-CH_2 \cdot CH_3$.

Butanon.

Methyläthylketon in grösseren Mengen im Laboratorium darzustellen ist nicht lohnend. In kleineren Mengen kann man das Präparat (rein) nach folgender Vorschrift von Böcking[2]) erhalten:

Man kocht 100 g Methylazetessigester einige Zeit am Rückflusskühler mit 25 g Schwefelsäure (20proz.), destilliert dann das Keton zu-

[1]) Ann. **279** (1894) 317.
[2]) Ann. **204** (1880) 17.

sammen mit dem Alkohol ab, bis das Thermometer auf 100° gestiegen ist, und isoliert es über die Natriumbisulfitverbindung, wie beim Azeton beschrieben.

Eigenschaften: Aetherisch riechende Flüssigkeit, die bei 77 bis 78° (unkorr.), nach K. Blendermann 81°, siedet und bei 13° das spez. Gew. 0,8125 besitzt. Mit Wasser mischbar.

Diäthylketon, $H_3C \cdot CH_2 - CO - CH_2 \cdot CH_3$.

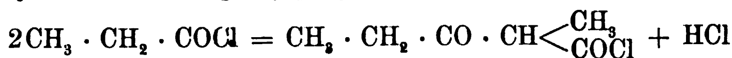
Pentanon-3.

Für die Darstellung von Diäthylketon gibt Erdmann[1]) folgende Vorschrift:

Ein erwärmter trockener Kolben von $^1/_4$ Liter Inhalt wird mit 160 g wasserfreiem Eisenchlorid beschickt. Dazu giesst man 100 g Propionylchlorid und verbindet sofort mit einem Rückflusskühler. Von selbst beginnt sogleich eine lebhafte Entwicklung von Salzsäure, welche man, wenn sie zu heftig wird, durch Abkühlen des Kolbens mässigt. Lässt zum Schluss die Reaktion nach, so schüttelt man den Kolben und erwärmt ihn auf ca. 60°. Nachdem man ungefähr 1 Mol. Salzsäure aus 2 Mol. Propionylchlorid erhalten hat, findet eine ziemlich lebhafte Entwicklung von Kohlensäure statt, was man daran erkennt, dass das Gas nicht mehr von Wasser aufgenommen wird. Jetzt unterbricht man die Reaktion, kühlt den Kolben gut ab und giesst die zähe Flüssigkeit allmählich in Eiswasser. Das Reaktionsprodukt sinkt zuerst in dem Wasser zu Boden, aber bald wird es durch Kohlensäure- und Salzsäureblasen an die Oberfläche getrieben. Nach Aufhören der Reaktion trennt man das Oel im Scheidetrichter von der wässerigen Flüssigkeit, wäscht es mit Wasser und unterwirft es der Destillation. Sogleich zu Anfang dieser Operation geht ein auf Wasser schwimmendes Oel von sehr angenehmem Geruch über. Dasselbe wird über Chlorkalzium getrocknet.

Die Ausbeute beträgt bei gut geleiteter Ausführung 34% der Theorie. Ein Teil des Propionsäurechlorides entzieht sich der Reaktion und findet sich in der wässerigen Flüssigkeit als Propionsäure. Ausserdem entstehen auch höher siedende Fraktionen.

Der bei der Reaktion sich abspielende chemische Vorgang besteht darin, dass sich unter dem Einfluss des wasserfreien Eisenchlorides das Propionylchlorid zu Propionylpropionsäurechlorid kondensiert:



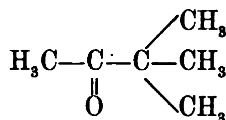
$$2CH_3 \cdot CH_2 \cdot COCl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH{<}^{CH_3}_{COCl} + HCl$$

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke, Bull. Soc. (2) **50** (1888) 356; C. B. 1888, 1433.

Dieses Chlorid zerfällt durch Wasser in Salzsäure, Kohlensäure und Diäthylketon.

Eigenschaften: Angenehm riechende, farblose Flüssigkeit, welche bei 102,7° unter 760 mm Druck siedet und bei 0° das spez. Gew. 0,8335 besitzt.

Pinakolin,

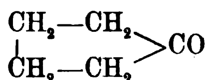


2,2-Dimethylbutanon-3; Methyl-tert.-butylketon.

Zur Darstellung von Pinakolin behandelt man nach Scholl und Schibig[1]) wasserfreies Pinakon mit konzentrierter Schwefelsäure bei 0°, giesst das Produkt auf Eis, extrahiert mit Aether, trocknet und rektifiziert.

Eigenschaften: Pfefferminzartig riechende Flüssigkeit, welche bei 106° (Thermometer ganz im Dampf) siedet. Spez. Gew. 0,8265 (bei 0°). In Wasser wenig löslich.

Zyklopentanon,



Adipinketon. Ketopentamethylen.

Zur Gewinnung von Zyklopentanon verfährt man nach einem Patente der Firma Friedr. Bayer & Co.[2]) folgendermassen:

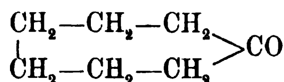
500 Teile Adipinsäure, welche man jetzt technisch durch Oxydation von Zyklohexanol darstellt, werden in einer geräumigen tubulierten Retorte mit 20 Teilen kristallisiertem Bariumhydroxyd im Luftbade so lange auf 290—295° erhitzt, bis kein Destillat mehr übergeht. Das Destillat wird dann mit trockenem Natriumkarbonat ausgesalzen, im Scheidetrichter getrennt, wenig Kalziumchlorid zugegeben, nach 1/4 Stunde wieder im Scheidetrichter getrennt, mit Kalziumchlorid getrocknet und dann rektifiziert. Ausbeute 70%.

Eigenschaften: Zyklopentanon bildet ein wasserhelles Oel vom Sdp. 130—130,5°.

---

[1]) Ber. **28** (1895) 1364.
[2]) D. R. P. 256622, Kl. 12/0.

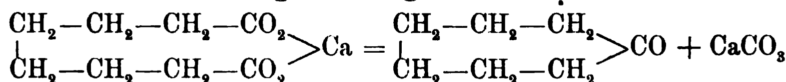
Zykloheptanon,



Suberon. Heptamethylenketon.

I. Aus korksaurem Kalzium.

Die Darstellung von Zykloheptanon erfolgt zweckmässig nach der folgenden Vorschrift von Wislicenus und Mager[1]) durch Erhitzen von korksaurem Kalzium gemäss folgendem Schema:



In kleinen tubulierten Retorten von schwer schmelzbarem Glase werden je 15 g korksauren Kalziums der trockenen Destillation unterworfen und dabei die Retortenkugeln durch in zwei Hälften zerlegbare, mittels Scharnier verbundene Hüllen aus Eisenblech der direkten Einwirkung der Flamme entzogen.

Die abgehenden Dämpfe werden in einem gewöhnlichen Kühler kondensiert und die Destillate in Vorlagen aufgefangen, welche dicht mit dem Kühlrohre verbunden sind. Das Destillationsprodukt besteht (ausser Wasser) aus einem braunen, grün fluoreszierenden Oel, das unangenehm teerartig riecht. Es beginnt bei 70° zu sieden, doch steigt die Temperatur rasch bis gegen 170°, von wo bis 190° die grösste Menge als hellgrünes Oel übergeht. Als Rückstand bleibt eine schwärzliche, teerartige Flüssigkeit, welche sich bei stärkerem Erhitzen zersetzt. Die zuerst von 70° an destillierende Fraktion besteht grösstenteils aus Hexan, der zwischen 170—190° übergehende Anteil dagegen aus Suberon. Das vom Hexan befreite Rohdestillat wird nun im Wasserdampfstrome destilliert, wobei sich das Suberon als hellgrünes Oel in der Vorlage ansammelt. Dasselbe wird vom Wasser durch Ausäthern getrennt und nach dem Abdestillieren des Aethers mit konzentrierter Natriumbisulfitlösung geschüttelt. Das Ganze erstarrt zu einem hellgelben Brei perlmutterglänzender Blättchen, welche durch Absaugen und Waschen mit Alkohol und Aether schneeweiss werden und beim Erwärmen mit Sodalösung das reine Suberon als farbloses, angenehm pfefferminzartig riechendes Oel abscheiden. Die Ausbeute an mit Wasserdampf destilliertem Suberon beträgt nach Wislicenus und Mager 18% vom Gewicht des angewendeten korksauren Kalziums, gleich 35% der theoretischen Ausbeute. Für die Erzielung einer leidlichen Ausbeute ist die Art des

[1]) Ann. **275** (1893) 357.

Erhitzens sehr wesentlich; bei der Destillation ohne Metallhüllen gewannen Wislicenus und Mager nur 9—10% vom Gewicht des korksauren Kalks.

II. Aus Korksäure.

200 Teile Korksäure werden mit Eismehl vermischt und in einer Retorte im Luftbade so lange auf 320—325° erhitzt, bis kein Destillat mehr übergeht. Nach der Abscheidung des Wassers (vgl. Zyklopentanon) wird das in guter Ausbeute erhaltene Keton der Destillation unterworfen. (D. R. P. der Firma Friedr. Bayer & Co. 256622, Kl. 12/o, v. 22./12. 1911.)

Eigenschaften: Angenehm pfefferminzartig riechendes Oel vom Sdp. 179—181°. Verbindet sich beim Schütteln mit Natriumbisulfit sofort mit diesem Salz.

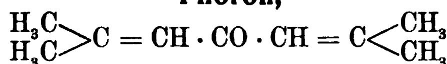
Mesityloxyd, $(CH_3)_2 \cdot C = CH \cdot CO \cdot CH_3$.

Isopropylidenazeton, 2-Methyl-2-Pentenon (4).

Mesityloxyd erhält man in guter Ausbeute nach Freer und Lachmann[1]), wenn man reines, wasserfreies Azeton unter Kühlung mit einer Kältemischung mit Chlorwasserstoff sättigt, die Flüssigkeit etwa $^1/_2$ Stunde stehen lässt und dann in Eiswasser giesst. Das ausgeschiedene Mesityloxyd wird dann mit Wasser und verdünntem Alkali gewaschen und nach dem Trocknen fraktioniert. Das Mesityloxyd geht bei 128—131° über.

Eigenschaften: Farblose, stark nach Pfefferminze riechende Flüssigkeit vom Sdp. 128,39° (korr.) und vom spez. Gew. 0,8612 (bei 12°). Wenig löslich in Wasser; mit Alkohol in allen Verhältnissen mischbar.

Phoron,



$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > C = CH \cdot CO \cdot CH = C < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

Diisopropyliden-Azeton.

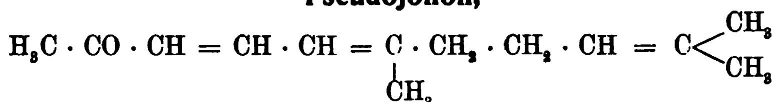
Man sättigt nach Claisen[2]) reines Azeton unter Kühlung mit Chlorwasserstoff, überlässt die Flüssigkeit etwa 3 Wochen sich selbst und versetzt sie mit Wasser. Das ausgeschiedene Oel wird mit Wasser gewaschen und dann portionsweise noch mit Wasser unter Zusatz von so viel wässeriger Natronlauge durchgeschüttelt, dass das vorher schwarzbraune, in Wasser untersinkende Oel sich als hellbraune Schicht leicht auf dem Wasser abscheidet. Das abgehobene Oel wird über Kreidestücken in einem Wasserdampfstrom destilliert; die mit den Wasserdämpfen leicht flüchtigen Kondensationsprodukte gehen dabei als vollkommen klares, gelb

[1]) Am. Chem. J. 19 (1897) 887.
[2]) Ann. 180 (1876) 4.

gefärbtes, auf dem Wasser schwimmendes Liquidum über, während eine beträchtliche Menge brauner, harziger Substanzen im Rückstand verbleibt. Das übergehende Gemenge von Mesityloxyd und Phoron ist dann aber noch nicht salzsäurefrei, sondern hält eine geringe Menge hievon hartnäckig zurück, die bei längerem Stehen des Destillates wiederum Kondensation und Bräunung desselben bewirkt. Man entfernt deshalb zweckmässig auch noch diese Spur Salzsäure durch Zusatz einer geringen Menge alkoholischen Kalis, nimmt letzteres durch Ausschütteln mit Wasser weg, hebt ab, trocknet mit Chlorkalzium und trennt durch fraktionierte Destillation. Aus der zwischen 120 und 140° siedenden Fraktion lässt sich durch Rektifikation Mesityloxyd gewinnen. Die bei 180—200° übergehende Portion erstarrt in einem Kältegemisch zu einem Kristallbrei. Giesst man das Flüssiggebliebene ab, unterwirft es abermals der Destillation und fängt das bei 188—194° Uebergehende für sich auf, so erhält man in einem Kältegemisch noch eine zweite Kristallisation. Bei Rektifikation des erhaltenen kristallisierten Phorons geht die grösste Menge bei ca. 195° über.

Eigenschaften: Grosse, gelblichgrüne Prismen vom Schmp. 28°. Sdp. 197,2° (bei 743,3 mm Druck); spez. Gew. 0,8850 (bei 20°). Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol.

Pseudojonon,



$$H_3C \cdot CO \cdot CH = CH \cdot CH = \underset{\displaystyle CH_3}{C} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH = C{<}^{CH_3}_{CH_3}$$

2,6-Dimethyl-undekatrien (2,6,8)-on (10).

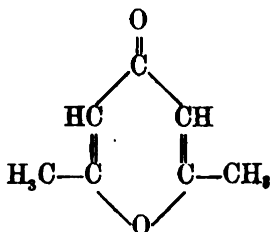
Nach Tiemann und Krüger[1]) mischt man 65 ccm Azeton und 50 g Zitral mit 1 Liter gesättigtem Barytwasser und lässt unter fleissigem Umschütteln die Flüssigkeit mehrere Tage stehen. Dann äthert man aus und unterwirft nach Abdampfen des Aethers den Rückstand unter vermindertem Druck der fraktionierten Destillation. Die unter 12 mm Druck bei 138—155° übergehende Fraktion fängt man gesondert auf. Man vertreibt aus ihr durch einen mässigen Dampfstrom unverändertes Zitral, Azeton und flüchtige Kondensationsprodukte und fraktioniert das zurückbleibende Oel nochmals im Vakuum. Die unter 12 mm Druck bei 143 bis 145° siedende Fraktion besteht aus Pseudojonon.

Eigenschaften: Wasserhelles Oel vom spez. Gew. 0,9044. Besitzt einen eigenartigen, aber nicht sehr ausgesprochenen Geruch.

---

[1]) Ber. **26** (1893) 2692.

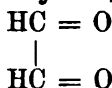
Dimethylpyron,



Man kocht nach R. Willstätter u. R. Pummerer[1]) Dehydrazetsäure mit etwa dem dreifachen Gewichte konzentrierter Salzsäure 1 Stunde unter Rückfluss; da Dehydrazetsäure mit Salzsäuredampf flüchtig ist, muss ein etwa im Kühler auftretendes Sublimat in die Flüssigkeit zurückgestossen werden. Die salzsaure Lösung wird auf dem Wasserbade fast ganz zur Trockene eingedampft, dann wird in wenig Wasser aufgenommen, mit fester Soda neutralisiert und konzentriert, bis sich an der Oberfläche der Flüssigkeit Dimethylpyronkristalle bilden. Vorher schon am Rande der Schale auftretende Kristalle müssen zeitweise in Flüssigkeit hineingestossen werden, da sonst Verluste durch Sublimation entstehen. Die erste, sehr reichliche Kristallisation ist reines Dimethylpyron vom Schmp. 132°. Eine zweite und dritte, durch allmähliches, vorsichtiges Eindünsten erhaltene, ist durch Kochsalz verunreinigt, das durch Umkristallisieren, aus Essigsäure beseitigt wird. Die Ausbeute ist sehr zufriedenstellend.

Eigenschaften: Farblose Kristalle vom Schmp. 132°. Sublimiert (schon gegen 80°) in langen Nadeln; siedet bei 248—249° (unter 713 mm Druck). Aeusserst leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger leicht in Aether.

Glyoxal,



Oxalaldehyd, Aethandial.

Die Darstellung von Glyoxal kann nach Lubawin[2]) folgendermassen geschehen: In einen hohen Glaszylinder von 1/4 Liter Inhalt werden mittels eines Trichterrohrs, das bis auf den Boden reicht, zuerst 160 ccm 50% Aldehyd, dann 20 ccm Wasser, endlich 64 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,37), die man vorher mit 2,5 ccm roter rauchender Salpetersäure vermischt hat, so eingegossen, dass die verschiedenen Flüssigkeits-

[1]) Ber. 38 (1905) 1461; Dissertation, München 1905.

[2]) Ber. 10 (1877) 1366; 14 (1881) 1713, 2685; Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1881, 329, 495.

schichten sich möglichst wenig vermischen. Man beschickt mehrere Zylinder in dieser Weise und lässt sie an einem kühlen Ort stehen. Nach 5—8 Tagen verdunstet man die homogen gewordene, farblose Lösung bei 25—30 mm Druck[1]). Den sirupösen Rückstand vermischt man mit dem dreifachen Volumen einer konzentrierten Lösung von Natriumbisulfit und überlässt die Mischung mehrere Stunden sich selbst. Hiebei bedecken sich die Wände des Gefässes mit weissen Kristallkrusten. Man löst dieselben in einer ganz kleinen Menge kochenden Wassers auf und lässt erkalten. Auf diese Weise erhält man schöne Kristalle der Natriumdisulfitverbindung, welche, noch einmal aus Wasser umkristallisiert, rein sind.

Zur Darstellung des freien Glyoxals vermischt man in einer Schale die konzentrierte Auflösung der Natriumdisulfitverbindung mit Chlorbarium und lässt die Flüssigkeit einige Tage stehen. Es sammeln sich nach und nach harte Kristallkrusten an den Seiten der Schale, welche nach ein- oder zweimaligem Umkristallisieren vollständig rein sind.

20 g der Bariumdisulfitverbindung löst man in 100 ccm Wasser und fügt die zur Ausfällung des Baryts gerade hinreichende Menge verdünnter Schwefelsäure hinzu. Verbraucht werden ungefähr 3 ccm konzentrierter Säure. Nun filtriert man vom ausgefallenen schwefelsauren Baryt ab und dampft in einem Platinschälchen bei 100° zur Trockene. Man erhält so das Glyoxal als eine feste, durchsichtige und schwach gelblich gefärbte Masse, die noch wasserhaltig ist. Nach dem Trocknen im Vakuum bei 110—120° enthält es noch etwa $^1/_6$ Mol. Wasser.

Eigenschaften: Amorphe, durchsichtige Masse, die, wenn sie nur bei 100° getrocknet wurde, in Wasser leicht löslich ist. Auch nach dem Trocknen im Vakuum bei 110—120° ist sie wenig zerfliesslich und in Wasser nur sehr langsam löslich. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Polymerisiert sich leicht, z. B. beim Erhitzen mit Wasser auf 140—160°. Geht mit Alkalien schon in der Kälte in Glykolsäure über.

Diazetyl, $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$.

Butandion.

Die Darstellung von Diazetyl geschieht zweckmässig nach einer Vorschrift von Diels und Jost[2]), nach welcher zunächst Methyläthylketon in Diazetylmonoxim übergeführt und dieses dann in Diazetyl umgewandelt wird.

850 ccm Methyläthylketon werden mit 30 ccm konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1,19) vermischt und unter beständigem Rühren durch eine Turbine im Verlauf von 2 Stunden tropfenweise mit 1 Liter Amyl-

[1]) Ber. **28** (1895) 986. Ref.

[2]) Ber. **35** (1902) 3292; s. a. **40** (1907) 4336.

nitrit versetzt. Es tritt spontane Erwärmung ein, und man muss durch Einstellen des Gefässes in kaltes Wasser dafür sorgen, dass die Temperatur während der Operation stets auf etwa 50° bleibt.

Das Reaktionsgemisch wird mit etwa 800 g zerstossenem Eis und 800 g 33proz. Natronlauge versetzt und $^1/_2$ Stunde kräftig geschüttelt; sodann hebt man die dunkelgefärbte Lauge ab und schüttelt sie zur Entfernung des Amylalkohols 2—3mal mit viel Aether aus. Hierauf wird die alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, wobei durch Einwerfen von viel Eis von Anfang an dafür gesorgt werden muss, dass die Temperatur nicht über 10° steigt. Andernfalls scheidet sich das Isonitrosoketon ölig ab, wodurch die weitere Verarbeitung erschwert wird. Der graugelbe, aus dem Diazetylmonoxim und Natriumsulfat bestehende Kristallbrei wird abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und auf dem Wasserbade geschmolzen. Nach dem Erstarren lässt sich das Isonitrosoketon als hellgrüner kristallinischer Kuchen von der mit Glaubersalzkristallen durchsetzten Mutterlauge abheben. Die so erhaltene Verbindung ist zur Verarbeitung auf Diazetyl rein genug.

Aethert man das Filtrat von dem zuerst abgeschiedenen Isonitrosokörper aus und verdampft den Aether, so gewinnt man eine zweite Kristallisation von Monoxim. Diese muss aber zur Reinigung einmal aus wenig siedendem Wasser umgelöst werden.

Ausbeute etwa 87,5% der Theorie.

Die Umwandlung des Oxims in Diazetyl geschieht nach v. Pechmann[1]): Man unterwirft das Oxim in Portionen von nicht über 30 g mit der zwanzigfachen Menge 15proz. Schwefelsäure der Destillation, solange mit den Wasserdämpfen noch etwas übergeht, und destilliert das Aufgefangene unter nochmaligem Zusatz von Schwefelsäure zur Hälfte ab. Nach 2—3mal wiederholter Destillation lässt sich das Diazetyl im Scheidetrichter isolieren.

Eigenschaften: Gelbgrüne, chinonartig riechende Flüssigkeit vom Sdp. 87,5—88°. Die Dämpfe besitzen die Farbe des Chlors. Löslich in 4 Teilen Wasser von 15°; mit den meisten organischen Solventien mischbar.

Azetylpropionyl, $H_3C \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

Pentandion-2,3.

Azetylpropionyl wird nach folgender Methode von Pechmann[2]) erhalten:

In einer zylindrischen Glasflasche von ca. 5 Liter Inhalt mit engem Hals übergiesst man 100 g Aethylazetessigester mit $1^3/_4$ Liter Wasser

[1]) Ber. 21 (1888) 1411.
[2]) Ber. 21 (1888) 1412, 3956.

und 205 ccm 20proz. Natronlauge und lässt über Nacht stehen. In die klare Flüssigkeit gibt man nun 46 g Natriumnitrit (von 98%), kühlt durch Einstellen in Eiswasser gut ab und leitet mit Hilfe einer Saugpumpe einen Luftstrom durch den Inhalt der Flasche. Darnach gibt man in kleinen Portionen 700—800 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) zu, bis eine Probe der Flüssigkeit auf Tropäolinpapier oder auf Methylorange sauer reagiert, versetzt mit Natronlauge, bis die Flüssigkeit gelb wird und danach mit Schwefelsäure, bis Lackmuspapier eben dauernd gerötet wird. Darnach macht man wieder mit Natronlauge alkalisch, bringt die Lösung mit 300 g Kristallsoda in eine Blechflasche von ca. 6 Liter Inhalt und destilliert auf einem Gasofen von möglichst grossem Heizeffekt sehr schnell zirka die Hälfte der Lösung ab. Das alkoholische Destillat kann noch verwertet werden (s. u.).

Den alkoholfreien, erkalteten Rückstand gibt man in einen 4 Liter fassenden Rundkolben, neutralisiert ihn mit verdünnter Schwefelsäure und füllt mit Wasser auf 3 Liter auf. Dann gibt man ohne Kühlung 280 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu, verbindet mit einem Kühler und destilliert auf den freien Flammen eines Gasofens, bis eine Probe des Destillates beim Erwärmen mit Natronlauge nicht mehr braun gefärbt wird.

Das alkoholische Destillat, welches noch etwas Nitrosoketon enthält, versetzt man mit Natronlauge bis zur Gelbfärbung und destilliert nach Zugabe von 100 g kristallisierter Soda aus einer Kupfer- oder Blechflasche wie oben den Alkohol ab. Der mit Schwefelsäure neutralisierte Rückstand wird mit 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure destilliert und das gelbe Destillat mit der vorher gewonnenen Hauptmenge vereinigt. Die vereinigten gelben Destillate, welche neben Azetylpropionyl noch Nitrosoketon enthalten, werden zur völligen Zerlegung des letzteren mit dem siebenten Teil ihres Gewichtes konzentrierter Schwefelsäure destilliert, bis kein Diketon mehr übergeht. Durch wiederholtes Destillieren kann in den Destillaten das Azetylpropionyl bald so weit konzentriert werden, dass es als dunkelgelbes Oel auf dem Wasser schwimmt. Man trennt im Scheidetrichter, trocknet das Oel mit Chlorkalzium und rektifiziert, wobei das Azetylpropionyl bei 104—110 ° übergeht. Ausbeute 30—35 g.

Eigenschaften: Dunkelgelbes, chinonartig und stechend riechendes Oel vom Sdp. 108 °. 1 Teil löst sich in 15 Teilen Wasser von 15 °; mit den gewöhnlichen organischen Solventien in allen Verhältnissen mischbar.

Azetylazeton, $H_3C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$.

Pentandion-2,4.

Nach Claisen[1]) verfährt man folgendermassen:

Je 100 g Natrium werden in Stücken abgewogen und als Draht oder dünnes Band in einem 4—5 Liter fassenden Kolben gepresst, in welchen man vorher, um die Oxydation des Metalles zu verhindern, eine kleine Menge (30—50 ccm) trockenen Aethers eingefüllt hat. Der Kolben wird mit einem Rückflusskühler verbunden, durch eine Kältemischung gut abgekühlt und mit 900 ccm vorgekühltem, möglichst alkoholfreiem[2]) (weil sonst die Reaktion leicht zu lebhaft wird!) Essigester beschickt.

Unter dauernder Kühlung mit einer Kältemischung fügt man nun nach und nach 314 ccm käufliches Azeton (Sdp. 56—58°) hinzu, indem man nach jedem Zusatz gut umschüttelt und mit dem Zugeben einer neuen Menge Azeton wartet, bis die ziemlich heftige Einwirkung vorüber ist; zu langsames Zufügen ist nicht vorteilhaft, da dann das Natrium Zeit findet, eine nicht unbeträchtliche Menge des Essigesters in Natriumazetessigester zu verwandeln. Wenn alles eingetragen ist, lässt man den Kolben noch einige Stunden in der Kältemischung oder in Eiswasser und dann noch 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Durch Zufügen von $1^1/_2$ Liter Eiswasser löst man hierauf das Natriumazetylazeton auf, trennt die gelbe wässrige Schicht von dem oben schwimmenden Essigester und versetzt sofort mit Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion. Schon vorher erwärmt man $^1/_2$ kg gepulvertes käufliches Kupferazetat in 5—6 Liter Wasser einige Stunden und filtriert die Lösung vom ungelösten basischen Salz ab. Man lässt diese Lösung (noch lauwarm, bevor erhebliche Mengen Kupferazetat wieder auskristallisiert sind) zu der angesäuerten Flüssigkeit zufliessen, worauf sich viel blaues Kupferazetylazeton abscheidet, welches man nach einigen Stunden scharf absaugt. In noch feuchtem Zustand wird das Präparat in einer mässigen Menge Aether suspendiert und unter gutem Durchschütteln so lange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis alles Feste verschwunden ist und das Ganze sich in zwei Schichten, eine untere wässerige Kupfervitriollösung und eine obere ätherische, gelbgefärbte getrennt hat. Nach Abheben der letzteren und Trocknen über Chlorkalzium wird der Aether aus dem Wasserbade abdestilliert, wobei man sich eines mit Glasperlen gefüllten Siedeaufsatzes bedient.

Beim Fraktionieren des Rückstandes geht fast die ganze Menge bei

[1]) Ann. 277 (1893) 168.

[2]) Die beste käufliche Sorte genügt den Anforderungen.

125—140°, weitaus das meiste bei 135—140° über. Durch Rektifikation wird das Produkt gereinigt.

Ausbeute 160—170 g.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, welche unter 744 mm Druck bei 136° (korr.) siedet. Spez. Gew. 0,9728 (bei 25°). Löslich in 8 Teilen Wasser; sehr leicht löslich in salzsäurehaltigem Wasser. In allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol, Aether und Chloroform.

Azetyl-Methyl-Aethyl-Keton, $H_3C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

Hexandion-2,4.

Die Darstellung dieser Verbindung geschieht ganz wie diejenige des Azetylazetons (s. dort) nach Claisen[1]) unter Anwendung der entsprechenden Menge Methyläthylketon an Stelle des Azetons. Man erwärmt bei der Kondensation zuletzt, giesst darauf in Eiswasser, säuert die Flüssigkeit mit Essigsäure an, hebt den Essigester ab und schüttelt die saure Lösung noch einige Male mit Aether aus. Die vereinigten Aether- und Aethylazetatlösungen destilliert man ab, löst den Rückstand in verdünntem Alkohol und fällt die Lösung mit Kupferazetat. Das blaue Kupfersalz wird in der beim Azetylazeton beschriebenen Weise auf das freie Diketon verarbeitet.

Eigenschaften: Farbloses Oel vom Sdp. 158° und dem spez. Gew. 0,9538 (bei 15°).

Azetonyl-Azeton, $H_3C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$.

Hexandion-2,5.

Beim Verseifen mit stark verdünntem Alkali spaltet sich Diazetbernsteinsäureester nach der Gleichung:



$$C_{12}H_{18}O_6 + 2NaOH = C_6H_{10}O_2 + 2C_2H_5OH + 2NaHCO_3.$$

Die Ausführung der Operation gestaltet sich nach L. Knorr[2]) folgendermassen: 10 g Diazetbernsteinsäureester werden im Kolben mit 100 ccm einer sorgfältig titrierten, genau 3proz. Natronlauge übergossen. Der Kolben wird mit einem Natronkalkrohr verschlossen und 2—3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die Reaktion ist beendet, wenn aus einer Probe der alkalischen Lösung durch verdünnte Salzsäure kein Diazetbernsteinsäureester mehr gefällt wird. Man sättigt dann die erkaltete alkalische Lösung direkt mit geglühtem Kaliumkarbonat, wobei sich das Azetonylazeton allmählich als ölige Schicht auf der Flüssigkeit ausscheidet. Aus der Flüssigkeit wird nun das Diketon durch zweimaliges

[1]) Ber. **22** (1889) 1014.

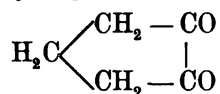
[2]) Ber. **22** (1889) 169; 2100.

Ausschütteln mit Aether extrahiert. Da das Azetonylazeton mit Aetherdämpfen in nicht unbeträchtlicher Menge übergeht, empfiehlt es sich, den abdestillierten Aether wieder zu derselben Operation zu verwenden. Durch Abdestillieren des Aethers und Rektifizieren des Rückstandes erhält man die Verbindung in reinem Zustand.

Ausbeute 4 g reines Azetonylazeton (statt theoretisch 4,4 g).

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 194° (bei 754 mm Druck; Quecksilberfaden des Thermometers ganz im Dampf). Spez. Gew. 0,9955 (bei 11,6°). Mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether.

Zyklopentandion,



Diketopentamethylen-1,2.

Zyklopentandion wird nach Dieckmann[1]) durch Verseifen von Diketopentamethylendikarbonsäureester gewonnen. Man löst den genannten Ester in konzentrierter Schwefelsäure und giesst diese Lösung in Eiswasser. Der in dieser Weise fein verteilt erhaltene Ester wird nun mit der entstandenen verdünnten Schwefelsäure gekocht. Er schmilzt zunächst zu einem dicken Oel, das unter andauernder Kohlensäureentwicklung innerhalb 1 Stunde in Lösung geht. Diese Lösung gibt nach dem Sättigen mit Ammonsulfat bei wiederholtem Ausschütteln mit Aether oder Chloroform das Diketon ab, das beim Abdestillieren des Lösungsmittels als dickes Oel hinterbleibt. Im Exsikkator erstarrt das Oel bald strahlig-kristallinisch. Bei der Destillation im Vakuum, die zweckmässig in einer Kohlensäureatmosphäre vorgenommen wird, geht die Verbindung unter 20 mm Druck bei 105° als wasserhelle Flüssigkeit über, welche beim Erkalten als farblose Kristallmasse erstarrt.

Eigenschaften: Farblose Kristallmasse vom Schmp. 55°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Azeton und Chloroform; schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin.

Methylmerkaptan, H_3C—SH.

Methylsulfhydrat; Methanthiol.

Die Darstellung wird nach F. Arndt[1]) durch Einwirkung von Natronlauge auf das Sulfat des s-Methylisothioharnstoffs, $CH_3 \cdot S \cdot C$ (: NH)(NH_2), ausgeführt. Hiezu werden 76 g = 1 Mol. Thioharnstoff

[1]) Ber. **30** (1897) 1471.
[1]) Ber. **54** (1921) 2236.

mit 50 ccm Wasser und 63 g säurefreies Dimethylsulfat vorsichtig erwärmt, wobei unter spontaner Erwärmung schnell alles in Lösung geht. Man erhitzt dann die Flüssigkeit zum Kochen. Nach 5—10 Minuten kräftigen Siedens ohne Rückflusskühler beginnt das Sulfat sich in Kristallen auszuscheiden, welcher Vorgang durch Impfen mit bereits hergestelltem Salz erleichtert werden kann. Das Kochen wird fortgesetzt, bis ein dicker, stark spratzender Kristallbrei entsteht; eine zur Bildung weisser Nebel führende Ueberhitzung ist zu vermeiden. Man fügt dann wenig kaltes Wasser und soviel Alkohol zu, dass das Gesamtvolumen das Doppelte des Kristallbreis wird, schwenkt um, kühlt und saugt ab und wäscht mit Alkohol nach. Aus dem Filtrate destilliert man den Alkohol ab, kocht bis zu starkem Spratzen ein, fügt den abdestillierten Alkohol wieder zu und verfährt wie oben. Man erhält so abermals etwa 20 g des Salzes; sollte es etwas gelblich sein, so kristallisiert man es in wenig heissem Wasser unter Alkoholzusatz um. Gesamtausbeute 90% = 125 g.

Zur Gewinnung des Merkaptans werden 70 g des Salzes in einem Kölbchen mit 100 ccm 5-n NaOH übergossen und gelinde erwärmt, dann kräftig zum Sieden erhitzt. Die durch das Alkali freigemachte Thioharnstoffbase zerfällt in Cyamid, das sich polymerisiert und in Methylmerkaptan, das nach Passieren eines Rückflusskühlers, eines Waschgefässes mit einigen Kubikzentimetern verdünnter Schwefelsäure und eines Chlorkalziumrohres in einem Kondensationsgefäss bei —15° aufgefangen wird.

Zur Sicherung kann man aber das Merkaptan zunächst in einem mit seitlichem Ansatzrohr versehenen Probierglase kondensieren und dann erst aus diesem, mit Siedesteinchen und einem in die Flüssigkeit tauchenden Thermometer, in das mit Hähnen versehene Vorratsgefäss oder den Reaktionsapparat überdestillieren lassen; dabei geht die ganze Flüssigkeit konstant bei 6° über und hinterlässt bei Zimmertemperatur keinen Rückstand. Aus 70 g des Salzes erhält man 21—22 g Merkaptan, Ausbeute ca. 90% der Theorie.

Die Darstellung dauert, mit nochmaliger Destillation, je nach der Menge 10—25 Minuten; sind Kältemischung und Verschlüsse gut, so tritt keinerlei Geruchbelästigung auf.

Eigenschaften: Widerlich riechende Flüssigkeit vom Sdp. 5,8° (bei 752 mm Druck). Die Dichte der Flüssigkeit beträgt bei 0° 0,0894. Gibt mit Wasser ein kristallisiertes Hydrat. Mit Quecksilberchlorid entsteht ein feinkörniger Niederschlag von der Zusammensetzung $H_3C \cdot S \cdot HgCl$, Bleiazetat gibt einen gelben Niederschlag von der Zusammensetzung $Pb(SCH_3)_2$.

Perchlormethylmerkaptan, $Cl_3C \cdot S \cdot Cl$.

Man leitet nach Klason[1]) in Schwefelkohlenstoff (1 Mol.), der mit ein wenig Jod ($^1/_{500}$ Teile) versetzt ist, 3 Mol. Chlorgas ein und trennt das entstandene Gemisch von Perchlormethylmerkaptan und Schwefelchlorid (SCl_2) durch fraktionierte Vakuumdestillation.

Eigenschaften: Hellgelbe, unangenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp. 146,5—148° (korr.) und vom spez. Gew. 1,712 (bei 12,8°). Bei Atmosphärendruck siedet die Verbindung unter geringer Zersetzung. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 160° in Kohlensäure, Salzsäure und Schwefel.

Aethylmerkaptan, $H_3C \cdot CH_2 \cdot SH$.

Aethanthiol, häufig kurzweg Merkaptan genannt.

Nach Klason[2]) verfährt man folgendermassen:

1 Liter absoluter Alkohol wird allmählich zu einem Gemisch von 500 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 500 ccm rauchender Schwefelsäure gesetzt. Nach dem Erkalten wird mit Eis verdünnt und die Lösung unter Umrühren in eine kalte Lösung von 4 kg kristallisierter Soda gegossen. Die nötigenfalls durch Zusatz von noch mehr Soda schwach alkalisch gemachte Lösung wird konzentriert, bis sich auf der Oberfläche eine Salzkruste zeigt. Beim Erkalten kristallisiert dann der grösste Teil des Glaubersalzes aus. Die Mutterlauge wird noch einmal konzentriert. Inzwischen löst man 800 g Kaliumhydroxyd im doppelten Gewicht Wasser und sättigt die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff, bis sie nach dem Umschütteln darnach riecht. Die beiden Lösungen werden in einer grossen Retorte mit Vorlage gemischt und aus dem Wasserbade destilliert. Das übergegangene Oel (etwa 400 g) wird vom Schwefelwasserstoff durch Quecksilberoxyd befreit. Zur Beseitigung des gleichzeitig entstandenen Aethylsulfides löst man das Produkt in konzentrierter Kalilauge, wobei das Aethylsulfid als vollständig unlöslich abgeschieden wird und leicht entfernt werden kann. Aus der Lösung wird das Aethylmerkaptan durch Zutropfen von Salzsäure wieder in Freiheit gesetzt und abdestilliert.

Eigenschaften: Durchdringend lauchartig riechende Flüssigkeit vom Sdp. 36,2° und dem spez. Gew. 0,83907 (bei 20°). Sehr wenig löslich in Wasser.

[1]) Ber. **28** (1895) 942. Ref.
[2]) Ber. **20** (1887) 3411.

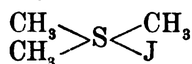
Methylsulfid, $H_3C—S—CH_3$.

Dimethylthioäther.

Die Darstellung von Methylsulfid geschieht unter Anwendung von Methylalkohol und Chlormethyl genau wie die des Aethylsulfides (s. dort); nur hat man wegen der grösseren Flüchtigkeit des Methylsulfides die Vorlage stärker abzukühlen.

Eigenschaften: Stark lauchartig riechende Flüssigkeit vom Sdp. 37,1—37,5 ° bei 754 mm Druck. Spez. Gew. 0,845 (bei 21 °). Unlöslich in Wasser.

Trimethylsulfoniumjodid,



Man lässt nach Cahours[1]) ein molekulares Gemisch von Methylsulfid und Jodmethyl mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Es bildet sich eine weisse Kristallmasse von Trimethylsulfoniumjodid.

Nach Klinger und Maassen[2]) lässt sich die Verbindung auch in einfacher Weise durch Umsetzung von Natriummonosulfid mit Jodmethyl erhalten. Man erhitzt 10 g zerriebenes, käufliches Natriumsulfid mit 15 ccm Jodmethyl 2 Tage lang in einem geschlossenen Rohr auf 100°. Dann trennt man die gebildeten Kristalle vom überschüssigen Jodmethyl, wäscht mit etwas kaltem Alkohol und kristallisiert aus heissem Alkohol um. Ausbeute 6 g.

Eigenschaften: Schöne Prismen (aus Wasser), ziemlich leicht löslich in kaltem, noch leichter in heissem Wasser.

Aethylsulfid, $H_3C \cdot CH_2—S—CH_2 \cdot CH_3$.

Diäthylthioäther.

Die Darstellung von Aethylsulfid kann nach Regnault[3]) geschehen durch Umsetzung zwischen Kaliummonosulfid und Chloräthyl.

Man teilt eine alkoholische Kalilösung in zwei gleiche Teile, sättigt den einen mit Schwefelwasserstoff und mischt den anderen damit. Ein geringer Ueberschuss von Aetzkali schadet hiebei nichts, wohl aber überschüssiger Schwefelwasserstoff. Man bringt die alkoholische Lösung in eine tubulierte Retorte und leitet einen Strom von Chloräthyl hindurch, das darin in grosser Menge löslich ist, bis die Lösung übersättigt ist. Dann erwärmt man auf dem Wasserbade und destilliert, wobei man

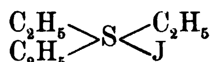
[1]) Ann. **135** (1864) 355.
[2]) Ann. **252** (1889) 257.
[3]) Ann. **34** (1840) 24.

wieder Chloräthyl einleitet. Beim Verdünnen des alkoholischen Destillates mit Wasser scheidet sich auf der Oberfläche eine ätherische Flüssigkeit (Aethylsulfid) ab. Lässt man die alkoholische Lösung des Schwefelkaliums erkalten und sättigt sie von neuem mit Schwefelwasserstoff, so erhält man noch mehr Aethylsulfid.

Zur Reinigung schüttelt man das Produkt wiederholt mit Wasser, trocknet mit Chlorkalzium und destilliert.

Eigenschaften: Unangenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp. 92—93° und vom spez. Gew. 0,83676 bei 20°. Unlöslich in Wasser.

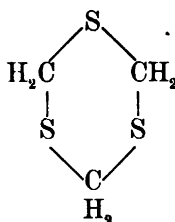
Triäthylsulfoniumjodid,



Man erhitzt nach Oefele[1]) molekulare Mengen Aethylsulfid und Jodäthyl mit etwas Wasser mehrere Stunden am Rückflusskühler. Das Gemisch nimmt nach und nach immer dunklere Farbe an, und die erkaltete Masse scheidet nach längerem Stehen Kristalle ab. Man saugt ab, presst die Kristalle wiederholt zwischen Filtrierpapier ab und kristallisiert aus möglichst wenig warmem Wasser um. Durch Trocknen im Vakuum erhält man die Substanz frei von Wasser.

Eigenschaften: Rhombische Blättchen. Leicht löslich in Wasser. Zerfällt beim Destillieren in Aethylsulfid und Jodäthyl.

Trithioformaldehyd,



I. Mittels Schwefelwasserstoff.

Man vermischt nach Baumann[2]) 1 Vol. käufliche Formaldehydlösung mit 2—3 Vol. konzentrierter Salzsäure und sättigt die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff. Die Abscheidung des Trithioformaldehydes erfolgt schon nach $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde und wird durch gelindes Erwärmen, während der Schwefelwasserstoffeinwirkung, noch beschleunigt. Den ausgeschiedenen Trithioformaldehyd saugt man ab, trocknet ihn und kristallisiert ihn aus Benzol um. Ausbeute fast quantitativ.

---

1) Ann. **132** (1864) 82.
2) Ber. **23** (1890) 67.

II. Mittels Natriumthiosulfat.

Nach Vanino[1]) schmilzt man 100 g Natriumthiosulfat mit oder ohne etwas Wasserzusatz, versetzt mit 100 g konzentrierter Formalinlösung und giesst diese Mischung in etwa 100 g 38proz. Salzsäure. Sofort scheidet sich ein weisser Körper ab, der meist sofort zu einem Magma erstarrt. Man saugt dasselbe ab, wäscht mit Wasser aus, trocknet und kristallisiert aus Benzol um. Eisessig hat sich ebenfalls als zweckmässiges Kristallisationsmittel erwiesen.

Eigenschaften. Quadratische Prismen, die in ganz reinem Zustand geruchlos sind, gewöhnlich aber einen eigenartigen, lauchartigen Geruch besitzen. Schmp. 218°. Sublimiert unzersetzt. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether, am leichtesten löslich in Benzol.

α-Trithioazetaldehyd, $(C_2H_4S)_3$.

α-Trithioazetaldehyd entsteht nach Baumann und Fromm[2]) als Hauptprodukt bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Azetaldehyd, wenn man Schwefelwasserstoff in eine Mischung gleicher Teile von käuflichem Aldehyd, Wasser und starker Salzsäure einleitet. Dabei scheiden sich zunächst ölige Produkte ab, und erst gegen das Ende der Reaktion bilden sich reichlich Kristalle, durch welche das zuerst gebildete Oel bald auch zum Erstarren gebracht wird. Es ist zweckmässig, das Reaktionsprodukt erst nach 24 Stunden abzufiltrieren.

Aus den abgeschiedenen Kristallmassen erhält man die Verbindung rein durch einmaliges oder ev. wiederholtes Umkristallisieren aus Azeton, bis die Substanz den Schmp. 101° zeigt.

Eigenschaften: Prächtig ausgebildete, durchsichtige Säulen (aus Azeton). Schmp. 101°; Siedepunkt 246—247°.

β-Trithioazetaldehyd, $(C_2H_4S)_3$.

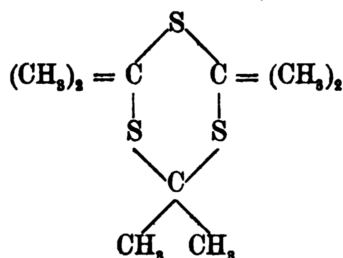
Man versetzt nach Baumann und Fromm[3]) käuflichen Aldehyd mit dem dreifachen Volumen Alkohol, den man vorher mit Chlorwasserstoff gesättigt hat, und leitet Schwefelwasserstoff ein. Schon nach kurzer Zeit scheiden sich Kristalle ab, welche sich bald so vermehren, dass die Flüssigkeit zu einem dicken Brei erstarrt. Man wäscht das Reaktionsprodukt mit Wasser und kristallisiert es so lange aus heissem Alkohol um, bis es den Schmp. 125—126° besitzt.

Eigenschaften: Lange Nadeln vom Schmp. 125—126°. Sdp. 245—248°. Leicht löslich in warmem Alkohol.

---

[1]) J. prakt. Chem. **77** (1908) 367.
[2]) Ber. **22** (1889) 2602.
[3]) Ber. **22** (1889) 2600.

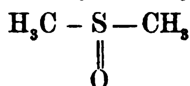
Trithioazeton,



Die Darstellung von Trithioazeton kann nach Fromm und Baumann[1]) in folgender Weise geschehen: Man leitet in ein Gemisch ungefähr gleicher Teile von Azeton und konzentrierter Salzsäure Schwefelwasserstoff ein. Wenn kein Gas mehr aufgenommen wird (nach 10—12stündigem Durchleiten) verdünnt man mit Wasser, wobei sich ein schweres Oel abscheidet. Dasselbe wird mit Wasserdampf destilliert und mit Chlorkalzium getrocknet. Bringt man das (unangenehm riechende Oel in eine Kältemischung, so erstarrt der grössere Teil zu einer strahligen Kristallmasse. Dieselbe wird von dem flüssigen Anteil getrennt, in 2 Vol. Alkohol gelöst und dann wieder in die Kältemischung gestellt. Dabei erhält man die Substanz in langen farblosen Nadeln, welche nach wiederholtem Umkristallisieren bei 24° schmelzen und dann rein sind.

Eigenschaften: Lange Nadeln vom Schmp. 24°. Die Substanz siedet unter 13 mm Druck bei 130°, nicht unzersetzt unter Atmosphärendruck bei 225°. Unlöslich in Wasser. leicht. löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol.

Dimethylsulfoxyd,



Man lässt nach Saytzeff[2]) Methylsulfid unter Kühlung und Umschütteln zu konzentrierter Salpetersäure tropfen, wobei unter Bildung nitroser Gase eine äusserst heftige Reaktion eintritt. Das Methylsulfid wird von der Salpetersäure unter Bildung einer homogenen Lösung aufgenommen. Man dampft dann auf dem Wasserbade so lange ein, bis die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer kristallinischen Masse erstarrt. Man presst die Kristalle zwischen Filtrierpapier und trocknet sie im Vakuumexsikkator über Natronkalk. Die so erhaltene Substanz ist das Nitrat des Dimethylsulfoxydes, $(CH_3)_2SO \cdot HNO_3$. Um das freie Sulfoxyd

[1]) Ber. **22** (1889) 1037.
[2]) Ann. **144** (1867) 148.

zu erhalten, löst man die Substanz in Wasser und setzt Bariumkarbonat hinzu, das unter Kohlensäureentwicklung reagiert. Man filtriert vom überschüssigen Baryt ab und lässt die Flüssigkeit im Vakuum über Schwefelsäure verdunsten. Den Rückstand zieht man mit absolutem Alkohol aus (das Bariumnitrat bleibt ungelöst); die alkoholische Lösung dampft man ein, wobei man reines Dimethylsulfoxyd als farblose, sirupartige Flüssigkeit erhält.

Eigenschaften: Farblose, geruchlose, sirupöse Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einer kristallinischen Masse erstarrt. Lässt sich nicht ohne Zersetzung destillieren. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Das Nitrat der Verbindung, $(CH_3)_2SO \cdot HNO_3$, kristallisiert in farblosen Nadeln, die an der Luft begierig Wasser anziehen und dabei zerfliessen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer löslich in Alkohol und Aether. Die Lösungen reagieren sauer.

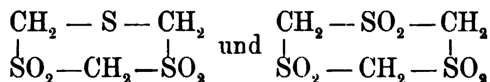
Dimethylsulfon,



Zur Darstellung von Dimethylsulfon erhitzt man nach Saytzeff[1]) salpetersaures Dimethylsulfoxyd und rauchende Salpetersäure in einer geschlossenen Röhre 5—6 Stunden lang im Wasserbade auf 100°. Die so erhaltene salpetersaure Lösung wird auf dem Wasserbade so lange abgedampft, bis der grösste Teil der freien Salpetersäure entfernt ist. Die zurückbleibende dickflüssige Masse erstarrt beim Erkalten kristallinisch. Sie wird abgepresst, aus Wasser umkristallisiert und im Vakuum getrocknet.

Eigenschaften: Farblose Prismen, die schon beim Erhitzen auf dem Wasserbade sublimieren; die Substanz destilliert aber erst bei 238° (unzersetzt). Schmp. 109°. Leicht löslich in Wasser und in Alkohol.

Trimethylen-Disulfon-Sulfid und Trimethylentrisulfon,



Trimethylendisulfonsulfid und Trimethylentrisulfon entstehen nebeneinander bei der Oxydation von Trithioformaldehyd mittels Permanganat.

[1]) Ann. **144** (1867) 152.

Trithioformaldehyd wird nach Camps[1]) mit 5proz. Schwefelsäure zu einem dünnen Brei angerieben und unter Kühlung und beständigem Schütteln so lange mit 5proz. Permanganatlösung versetzt, als noch Entfärbung eintritt. Ist dieser Punkt erreicht, so wird das überschüssige Permanganat durch schweflige Säure zerstört und die Flüssigkeit durch Eintragen von festem Natriumhydroxyd stark alkalisch gemacht. Dabei tritt eine so starke Erwärmung ein, dass die Oxydationsprodukte leicht und vollständig in die alkalische Flüssigkeit übergehen, die dann durch Filtration vom Braunstein getrennt wird. Durch Fällen der erkalteten Flüssigkeit[2]) mit konzentrierter Salzsäure erhält man dann je nach dem Verlauf der Oxydation ein wechselndes Gemenge von Trisulfon und Disulfonsulfid.

Die Trennung der beiden Sulfone beruht auf der Fähigkeit des Trimethylentrisulfons, ein schwer lösliches, gut kristallisierendes Kaliumsalz zu geben, während das Trimethylendisulfonsulfid durch einen Ueberschuss von Alkali in Lösung gehalten wird. Man löst das Gemenge der beiden Sulfone in einem Ueberschuss von 10proz. Kalilauge unter Erwärmen auf und lässt dann erkalten; im Verlauf mehrerer Stunden kristallisiert die Kaliumverbindung des Trimethylentrisulfons vollständig aus. Bei Anwendung von zu wenig Alkali ist sie durch geringe Mengen des Sulfonsulfides verunreinigt. In den Mutterlaugen ist das letztere gelöst und wird durch Ausfällen mit Salzsäure und wiederholtes Umkristallisieren aus viel heissem Wasser unter Zugabe von Tierkohle rein erhalten. Durch Umkristallisieren des Kaliumsalzes des Trisulfons aus verdünnter Kalilauge wird das Trisulfon weiter gereinigt.

Die Ausbeute ist gut, wenn man dafür Sorge trägt, dass die Oxydationsmischung durch Kühlung vor Erwärmung, die namentlich zu Beginn der Operation leicht eintritt, geschützt wird.

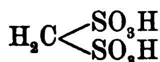
Eigenschaften: Das Trimethylendisulfonsulfid bildet feine Nädelchen, die bei 340° noch nicht schmelzen. Löslich in heissem Wasser, schwer löslich in heissem Alkohol, Eisessig und Benzol, leicht löslich in Alkalien.

Das Trimethylentrisulfon bildet ein kristallinisches Pulver, das bei 340° noch nicht schmilzt. Unlöslich in Eisessig, Alkohol, Chloroform, Aether und verdünnten Säuren. Löslich in Alkalien und Soda.

[1]) Ber. **25** (1892) 234.

[2]) Aus der alkalischen Lösung kristallisiert bei längerem Stehen oder stärkerer Abkühlung das schwer lösliche Kaliumsalz des Trisulfons aus.

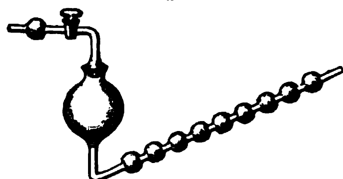
Methylendisulfosäure,



Methandisulfosäure; Methionsäure.

Methylendisulfosäure erhält man am bequemsten durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Azetylen. Man verwendet nach Schröter[1]) am besten eine ca. 50proz. rauchende Schwefelsäure, von der man etwa 200 g in einen Kugelapparat, wie ihn die Abbildung 5 zeigt, einfüllt. Das aus Kalziumkarbid entwickelte und in Druckflaschen über Wasser gesammelte Azetylen wird zur Reinigung durch ein System von Wasserflaschen geleitet, die teils mit mässig verdünnter, teils mit konzentrierter Schwefelsäure beschickt sind. Die konzentrierte Schwefelsäure absorbiert Azetylen nur in ganz geringem Mass, färbt sich aber bald dunkel. Es empfiehlt sich, die rauchende Säure warm einzufüllen, und dann den Gasstrom so zu regulieren, dass die bei der Reaktion frei werdende Wärme die Temperatur nicht unter 30—40° sinken lässt. Andernfalls erstarrt nämlich leicht die in den oberen Kugeln befindliche Flüssigkeit, was zu allerlei Unbequemlichkeiten führt. Wenn man in der angegebenen Weise verfährt, wird anfangs bei nicht allzu raschem Gasstrom das gesamte Azetylen in den ersten 4—5 Kugeln absorbiert. Erst später, wenn die Masse anfängt, zähflüssiger zu werden, wird die Absorption träger; dabei färbt sich die Absorptionsflüssigkeit allmählich dunkelbraun. Wenn die angewandten 200 g der Säure 10—12 g Azetylen aufgenommen haben, kann man den Versuch abbrechen; es wird dann unter den angegebenen Versuchsbedingungen nicht mehr viel absorbiert. Das Produkt wird nun in viel Eiswasser gegossen und mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Nach Absaugen und Auswaschen des Gipsschlammes auf der Nutsche wird das Filtrat unter zeitweisem Zusatz von etwas Kalkmilch eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich aus der konzentrierten Lösung das Kalziumsalz der Methionsäure in grossen durchsichtigen Kristallen ab. Die konzentrierte Lösung wird nun mit Salzsäure angesäuert, nötigenfalls nochmals filtriert und mit einer gesättigten Bariumchloridlösung gefällt; aus der vom rohen Bariummethionat abgesaugten Mutterlauge erhält man durch Eindampfen und gründliches Waschen der dabei abgeschiedenen Kristalle

Fig. 5.



Aus Annalen der Chemie 303 (1898) 116.

[1]) Ann. **303** (1898) 116; **418** (1919) 183.

noch eine zweite Menge Bariummethionat. Ausbeute wechselnd; im Durchschnitt 140 g rohes Bariummethionat.

Nicht zu grosse Mengen[1]) des Salzes lassen sich durch Umkristallisieren aus heissem Wasser reinigen, wobei Bariumsulfat ungelöst bleibt. Das erhaltene Bariumsalz wird mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure umgesetzt und das Filtrat vom entstandenen Bariumsulfat im Vakuumexsikkator eingedunstet, worauf die freie Säure auskristallisiert.

Eigenschaften: Sehr zerfliessliche Kristallnadeln. Die Verbindung ist sehr beständig und wird von Salpetersäure und von Chlor nicht angegriffen.

Methylschwefelsäure, $H_3C \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$.

Monomethylsulfat.

Man vermischt nach Claesson[2]) molekulare Mengen absoluten Methylalkohols (über gebranntem Kalk frisch rektifiziert) und Chlorsulfonsäure in der Weise, dass man den Alkohol mittels eines Tropftrichters langsam in die Säure eintropft und gleichzeitig die Säure in Eis kühlt. Jeder Tropfen Alkohol ruft eine heftige Chlorwasserstoffentwicklung hervor. Wenn aller Alkohol eingetragen ist, entfernt man noch das in der Mischung gelöst enthaltene Chlorwasserstoffgas durch gelindes Erhitzen im Vakuum und Durchleiten trockener Luft.

Das so erhaltene Reaktionsprodukt besteht zu etwa 90% aus Methylschwefelsäure.

Reines methylschwefelsaures Kalium erhält man, indem man die Substanz mit Eis versetzt, mit kohlensaurem Kalium neutralisiert, darauf im Wasserbade zur Trockene dampft und die trockene Masse mit warmem Alkohol extrahiert. Aus der alkoholischen Lösung kristallisiert methylschwefelsaures Kalium in fettigen Kristallmassen.

Eigenschaften: Oelige Flüssigkeit, die beim Abkühlen auf —30° noch nicht fest wird. Zerfällt beim Erhitzen auf 130—140° beinahe quantitativ in Dimethylsulfat und Schwefelsäure. Mit wasserfreiem Aether in allen Verhältnissen mischbar. Mit genügender Menge wasserhaltigen Aethers tritt Bildung zweier Schichten ein. Erhitzt sich stark bei Zusatz von Wasser.

---

[1]) Ueber die Reinigung grösserer Mengen siehe Ann. **418** (1919) 186.

[2]) J. prakt. Chem. (2) **19** (1879) 240.

Dimethylsulfat, $(CH_3O)_2 : SO_2$.

Methylsulfat.

Zur Darstellung von Dimethylsulfat verfährt man nach Ullmann[1]) folgendermassen: In einem Destillierkolben von 200 ccm Inhalt, der 100 g Chlorsulfonsäure enthält, ist mittels eines doppelt durchbohrten Gummistopfens ein Thermometer und ein Bulkscher Tropftrichter befestigt, worin sich 27 g wasserfreier Methylalkohol befinden. Der Stiel des Tropftrichters soll möglichst eng (3—4 mm) sein und in eine lange Kapillare enden, deren Spitze 5—10 mm nach oben gebogen ist. Die Röhre des Tropftrichters muss völlig mit Methylalkohol gefüllt sein und fast bis auf den Boden des Destillierballons reichen, die Ausflussöffnung des Tropftrichters also von einer Schicht Chlorsulfonsäure bedeckt sein. Das seitliche Ansatzrohr des Destillierkolbens ist mit einer (mit wenig konzentrierter Schwefelsäure gefüllten) Waschflasche in Verbindung und diese wieder mit einem grösseren, mit Wasser teilweise gefüllten Gefässe, das zum Absorbieren der Salzsäure dient. Der Inhalt des Destillierkolbens wird mittels Kältemischung auf — 10° abgekühlt und man reguliert den Zufluss des Methylalkohols derart, dass die Salzsäureentwicklung nicht zu energisch wird und sich nur geringe Mengen Nebel im Destillierkolben bilden. Durch häufiges kräftiges Umschütteln mischt man die beiden Flüssigkeiten innig und sorgt dafür, dass die Temperatur nicht — 5° überschreitet. Nach ungefähr $1^1/_2$ Stunden ist die Gesamtmenge des Alkohols hinzugefügt und man erhält eine fast farblose Methylschwefelsäure. Dieselbe wird destilliert (20 mm Druck, Oelbadtemperatur 140°), wobei sie sich zersetzt und 42—45 g Dimethylsulfat (80—83% der Theorie) übergehen lässt. Man wäscht mit wenig Eiswasser und trocknet die Verbindung.

Eigenschaften: Farbloses Oel vom Sdp. 188,3—188,6° (korr.) und dem spez. Gew. 1,33344 (bei 15°).

Wegen der Giftigkeit des Dimethylsulfates (es greift die Schleimhäute stark an) ist beim Arbeiten mit dieser Substanz Vorsicht geboten. Man hat sich unter allen Umständen vor den Dämpfen der Verbindung zu schützen (Gegenmittel: Einnehmen von Natriumbikarbonat). Da der Ester auch durch die Haut resorbiert wird, so sind die damit in Berührung gekommenen Stellen mit verdünntem wässerigem Ammoniak einzureiben, welches das Dimethylsulfat sehr rasch zersetzt.

---

[1]) Ann. **327** (1903) 105.

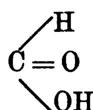
Diäthylsulfat, $(C_2H_5O)_2 : SO_2$.

Aethylsulfat.

Zur Darstellung von Diäthylsulfat verfährt man unter Anwendung von 100 g Chlorsulfonsäure und 39 g Aethylalkohol, wie beim Dimethylsulfat (s. dort) angegeben ist und destilliert das Produkt im Vakuum.

Eigenschaften: Oelige, farblose Flüssigkeit, die bei 113,5° unter 31 mm Druck, bei 208° unter Atmosphärendruck siedet (in letzterem Fall nicht unzersetzt). Wenig löslich in Wasser; wird von kaltem Wasser sehr langsam zersetzt.

Ameisensäure,



Acidum formicicum, Methansäure.

I. Wässerige Ameisensäure.

Wässerige Ameisensäure wird von der Technik so billig geliefert, dass ihre Darstellung im Laboratorium nicht lohnend wäre.

Eine hochkonzentrierte Säure erhält man aus der käuflichen Säure, indem man nach Maquenne[1]) diese mit konzentrierter Schwefelsäure mischt und im Vakuum bei höchstens 75° destilliert. Der Schwefelsäurezusatz wird dabei so bemessen, dass man etwas weniger anwendet, als erforderlich wäre, um mit dem vorhandenen Wasser das Hydrat $H_2SO_4 + H_2O$ zu bilden.

II. Wasserfreie Ameisensäure.

Für die Darstellung von wasserfreier Ameisensäure gibt H. Erdmann[2]) folgende Vorschrift:

500 ccm käufliche wässerige Ameisensäure vom spez. Gew. 1,12 (ca. 50proz.) werden mit 600 g Bleiglätte in einem Porzellantopf auf dem Wasserbade erhitzt, zum Schluss noch mit etwas aufgeschlämmtem Bleiweiss bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung versetzt, mit 4 Liter heissem Wasser verdünnt, durch Einleiten von Dampf zum Sieden gebracht und filtriert. Beim Erkalten scheidet sich aus dem Filtrat ameisensaures Blei in glänzenden Säulen oder Nadeln ab. Der Filtrierrückstand wird noch mit etwas heissem Wasser ausgekocht und mit der Mutterlauge von der ersten Kristallisation gemeinsam eingedampft, um eine zweite Kristallisation zu erzielen. Das ameisensaure Blei wird bei 100° sorgfältig getrocknet.

---

[1]) Bull. Soc. Chim. **50**, 672.

[2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

Je 400 g des trockenen Präparates werden mit dem gleichen Gewicht frisch ausgeglühten Sandes gemischt und unter Einleiten von mit Chlorkalzium getrocknetem Schwefelwasserstoffgas in einem Oelbad auf 130° erhitzt. Man sammelt die übergehende Ameisensäure in einer gekühlten Vorlage, lässt sie zur Entwässerung noch einige Stunden über gepulvertem Borsäureanhydrid stehen, giesst dann klar ab und destilliert über freier Flamme.

Eigenschaften: Wasserfreie Ameisensäure ist eine stechend riechende Flüssigkeit, die unter 0° kristallisiert und bei 8,43° schmilzt. Sdp. 100,8°; spez. Gew. 1,2201. Um die Ameisensäure von Essigsäure zu unterscheiden oder zu trennen, schüttelt man eine mit Wasser stark verdünnte Probe mit Silberoxyd in der Wärme. Silberazetat geht in Lösung und kristallisiert aus dem Filtrat, während die Ameisensäure unter Bildung von metallischem Silber in Kohlensäure übergeht.

Spez. Gew. der Ameisensäure.

Gehalt an CH_2O_2	Spez. Gew. bei 15°	Gehalt an CH_2O_2	Spez. Gew. bei 15°
10 %	1,025	60 %	1,142
20	1,053	70	1.161
30	1,080	80	1,180
40	1,105	90	1,201
50	1,124	100	1,223

Prüfung[1]).

Man nehme die Prüfung mit einer etwa 25proz. Lösung vor.

Oxalsäure oder anorganische Salze. Die Ameisensäure sei vollständig flüchtig. Man verdunste auf einem blanken Uhrglase 5 bis 10 Tropfen der Ameisensäure bei ganz gelinder Wärme; es darf weder mit dem blossen Auge, noch bei hundertfacher Vergrösserung einen sichtbaren Rückstand zeigen.

Akrolein bzw. Allylalkohol. Mit Kalilauge neutralisierte Ameisensäure zeige keinen stechenden oder brenzlichen Geruch.

Chlor. Die mit 5 Teilen Wasser verdünnte Säure darf sich mit Silbernitratlösung nicht sofort trüben.

Kalziumoxalat. Nach dem Neutralisieren mit Ammoniak darf mit Kalziumchloridlösung sofort kein Niederschlag entstehen.

Metalle. Mit Schwefelwasserstoffwasser.

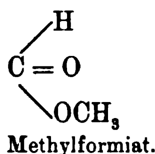
Essigsäure. 1 ccm der zu prüfenden Säure verdünne man in einem Reagenzrohre mit 5 ccm Wasser, füge 1,5 g gelbes Quecksilberoxyd hinzu und setze das Probierrohr in ein mit warmem Wasser teilweise gefülltes Becherglas ein, welches man auf ein Wasserbad setzt.

[1]) Kommentar z. Deutsch. Arzneibuch, 5. Ausgabe (1910) I.

Wenn die Gasentwicklung aufhört, muss alle Ameisensäure zerstört sein und die überstehende Flüssigkeit neutral reagieren. Gegenwart von Essigsäure würde sich durch die saure Reaktion anzeigen, da Merkuriazetat sauer reagiert. Die Titration der Ameisensäure erfolgt, indem man 5 ccm einer etwa 25proz. Säure mit 50 ccm Wasser verdünnt und mit Phenolphthalein versetzt.

Zur Gehaltsbestimmung einer unreinen oder verdünnten Säure kann man 25 ccm etwa 10proz. Ameisensäure mit 200 ccm einer 4,5proz. Sublimatlösung unter Zusatz von 5 g Natriumazetat $1^1/_2$ Stunden im Kolben im Wasserbade erhitzen, auf 500 ccm verdünnen und vom Quecksilberchlorür abfiltrieren. Im Filtrate bestimmt man den Gehalt an unverändertem Quecksilberchlorid, indem man die Flüssigkeit in eine Bürette füllt und eine Lösung von 1 g Kaliumjodid damit titriert. Die Gehaltsbestimmung einer wässerigen Säure kann auch durch das spez. Gew. erfolgen.

Ameisensäuremethylester,



Methylformiat.

Ameisensäuremethylester erhält man nach Volhard[1]) am besten, wenn man Methylalkohol, der mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, über ameisensaures Kalzium[2]) destilliert. Man wendet auf 100 g Kalziumformiat 130 g mit Chlorwasserstoff frisch gesättigten Methylalkohol (derselbe enthält etwa 40% HCl; die Lösung ist nicht haltbar) an. Das Kalziumformiat bringt man in einen Kolben, der mit einem Tropftrichter und einem Rückflusskühler versehen ist. Das obere Ende des Kühlers verbindet man noch mit einer stark abgekühlten Vorlage. Durch den Tropftrichter lässt man nun die methylalkoholische Salzsäure allmählich zufliessen. Von Zeit zu Zeit muss die Flüssigkeit durch Umschütteln mit dem Salzpulver gut vermischt werden; sonst backt das Pulver durch eine Kruste von Chlorkalzium zusammen, wodurch die weitere Einwirkung der Flüssigkeit verhindert wird. Die Reaktion ist ziemlich heftig, so dass auch bei guter Kühlung immer etwas in die Vorlage überdestilliert. Wenn alle Flüssigkeit eingetragen ist, bringt man den Inhalt der Vorlage in den Kolben zurück, digeriert noch kurze Zeit und destilliert dann aus dem Wasserbade. Das Destillat wäscht man im Scheidetrichter wiederholt mit kleinen Mengen gesättigter Kochsalz-

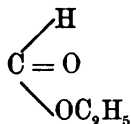
[1]) Ann. **176** (1875) 133.

[2]) Darzustellen durch Neutralisieren von verdünnter Ameisensäure mit reinem Kalziumkarbonat und Eindampfen zur Trockene.

lösung, der man bis zum Verschwinden der sauren Reaktion Soda zusetzt. Um Wasser und Methylalkohol vollständig zu entfernen, lässt man den Ester über einer grösseren Menge von geschmolzenem und fein zerriebenem Chlorkalzium 24 Stunden lang stehen. Dies geschieht zweckmässig in einem Kolben am Rückflusskühler. (Wie der Essigester bildet auch der Ameisensäureester mit Chlorkalzium eine kristallisierte Verbindung. Die schwache Wärmeentwicklung, von welcher die Bildung dieser Verbindung begleitet ist, kann bei der grossen Flüchtigkeit des Esters einen gut verstopften dünnwandigen Kolben zum Bersten bringen.) Wenn die Mischung des Esters mit Chlorkalzium sich in eine anscheinend trockene Masse verwandelt hat, destilliert man den Ester auf dem Wasserbade ab, indem man anfänglich sehr schwach erwärmt und das zuerst Uebergehende gesondert auffängt (dieser Teil des Destillates ist etwas chlorhaltig). Das später Uebergehende liefert durch einmalige Fraktionierung reines Methylformiat.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, die unter 712 mm Druck bei 30,4° konstant siedet. Spez. Gew. 1,0031 (bei 0°).

Ameisensäureäthylester,



Aethylformiat.

Zur Darstellung von Ameisensäureäthylester hat H. Erdmann[1]) folgende Methode ausgearbeitet:

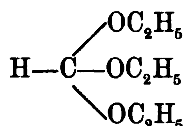
1 kg käufliche 50proz. Ameisensäure (spez. Gew. 1,12) wird in einer geräumigen Schale mit ca. 1400 g Kristallsoda neutralisiert, die Lösung auf ein kleines Volumen eingedampft und dann in einer geräumigen Nickelschale auf den freien Flammen eines Gasofens unter Umrühren mit einem Thermometer weiter erhitzt, bis die Schmelze keine Blasen mehr wirft und die Temperatur auf 200° gestiegen ist. Man erhält 700 g Formiat. Während das Salz erkaltet, lässt man in einer Schale 1500 ccm konzentrierter Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,835 zu 1500 ccm 96proz. Alkohol unter Umrühren schnell zulaufen. Die erkaltete Mischung giesst man zu dem entwässerten ameisensauren Salze, das man noch warm zerrieben und in einem Kolben von etwa 5 Liter Inhalt gegeben hat. Den Kolben verschliesst man mit einem dreifach durchbohrten Kork, der ein Steigrohr, ein Thermometer und ein kurzes, zu einem langen Kühler führendes Knierohr enthält. Die Reaktion wird durch langsames Erhitzen auf dem Gasofen eingeleitet, verläuft bei

[1]) Anleitung z. Darst. org. Paäparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

ziemlich niederer Temperatur, doch darf nicht höher als 125 ° erhitzt werden, weil sich sonst gleichzeitig Aethyläther entwickelt. Das Destillat wird vorsichtig mit festem Kaliumkarbonat geschüttelt, bis es neutral reagiert, und dann fraktioniert destilliert.

Eigenschaften: Angenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp. 54 °. Spez. Gew. 0,9445 (bei 0 °).

Orthoameisensäureäthylester,



Für die Darstellung von Orthoameisensäureester gibt H. Erdmann[1]) folgende Vorschrift:

25 g möglichst fein zerschnittenes Natrium werden zu 300 g absolutem Aether gefügt; hierzu setzt man langsam unter guter Kühlung mit Eis 50 g absoluten Alkohol. Nach eintägigem Stehen in einem mit Chlorkalziumrohr geschlossenen Kolben, ist fast alles Natrium in Aethylat übergeführt. Man fügt dann, wieder unter sorgfältiger Eiskühlung, 43,3 g Chloroform hinzu und erwärmt einige Zeit am Rückflusskühler. Die vom Chlornatrium abfiltrierte Lösung wird auf dem Wasserbade vom Aether befreit und dann im Vakuum aus einem Wasserbade von 50—53 ° destilliert. Ausbeute zwischen 20 und 30% der Theorie.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, die unter Normaldruck bei 145—146 °, unter 13,5 mm Druck bei 45 ° siedet. Spez. Gew. 0,8964. Sehr wenig löslich in Wasser.

Ameisensäurephenylester, $H \cdot CO \cdot OC_6H_5$.

Phenylformiat.

Man erhitzt nach Seifert[2]) ein Gemisch von 85 ccm wasserfreier Ameisensäure und 200 g Phenol im Wasserbade auf 80 °. Dann lässt man aus einem Hahntrichter 100 ccm Phosphoroxychlorid zutropfen. Nach Beendigung der Salzsäureentwicklung giesst man das flüssige Reaktionsprodukt unter gutem Umrühren in dünnem Strahl auf ein Gemisch von 300 g gestossenem Eis und 300 g gepulverter Kristallsoda. Das dabei ausgeschiedene, schwach rötlich gefärbte Oel wird sofort über Chlorkalzium getrocknet und im Vakuum destilliert.

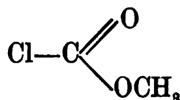
Eigenschaften: Oelige Flüssigkeit von schwachem Geruch. Siedet unter Atmosphärendruck bei 179—180 ° nur unter starker Zersetzung. Wird von wässerigem Alkali ziemlich rasch verseift.

---

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke; s. auch Ann. 152 (1869) 164; Ber. 12 (1879) 116.

[2]) J. prakt. Chem. (2) 31 (1885) 467.

Chlorameisensäure-Methylester,



Chlorkohlensäure-Methylester.

Nach Hentschel[1]) erhält man Chlorameisensäuremethylester am besten durch Eintragen von Methylalkohol in flüssiges Phosgen. Man bringt flüssiges Phosgen in einen mit Rückflusskühler versehenen Kolben, der durch eine Kältemischung gekühlt wird, und lässt absoluten Methylalkohol zutropfen. Die Einwirkung ist eine sehr heftige; jeder Tropfen Alkohol löst sich unter zischendem Geräusch, während gleichzeitig Ströme von Chlormethyl entweichen. Sobald der zufliessende Alkohol keine Reaktion mehr zeigt, giesst man das Reaktionsprodukt in Wasser, wäscht gut, hebt den Ester ab und trocknet mittels Chlorkalzium. Durch fraktionierte Destillation wird dann der Ester rein erhalten.

Wegen der Unerträglichkeit der Phosgendämpfe kann das Präparat nur unter einem sehr wirksamen Abzug dargestellt werden.

Eigenschaften: Farblose, bei 71,4° siedende, erstickend riechende Flüssigkeit. Setzt sich mit Alkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur um unter Bildung von Kohlensäureester und Chlorwasserstoff.

Essigsäure, $H_3C \cdot COOH$.

Acidum aceticum. Wasserfrei: Eisessig. Acidum aceticum glaciale.

Die Darstellung von völlig wasserfreier Essigsäure kann nicht durch Destillation, sondern nur durch Ausfrieren geschehen. Man verfährt dabei folgendermassen:

Man bringt 3 Liter käuflichen Eisessig in eine Standflasche von 5 Liter Inhalt, die man gut verkorkt und in Eiswasser (nicht in Kältemischung) stellt. Wenn etwa $^3/_4$ der Flüssigkeit erstarrt sind, giesst man durch vorsichtiges Neigen des Kolbens die flüssig gebliebene Säure ab, schmilzt den so gereinigten Eisessig, indem man die Flasche an einen warmen Ort stellt, und wiederholt das Ausfrieren noch zweimal.

Eigenschaften: Wasserfreier Eisessig bildet eine stechend riechende Flüssigkeit vom Sdp. 118°, dem Schmp. 17,5° und dem spez. Gew. 1,0553 bei 15°.

---

[1]) Ber. 18 (1885) 1177.

Wasserhaltige Essigsäure zeigt folgende Schmelzpunkte:

Wassergehalt	Schmelzpunkt	Wassergehalt	Schmelzpunkt
0 %	+ 17,5°	13,04 %	— 0,2°
0,5	+ 15,65	33,56	— 20,5
1	+ 14,8	38,14	— 24,2
2,91	+ 11,95	44,5	— 22,3
4,76	+ 9,4	49,4	— 19,8
9,91	+ 3,6	83,79	— 5,4

Spez. Gew. der Essigsäure (nach Oudemann):

Prozente Essigsäure	Spez. Gew. bei			Prozente Essigsäure	Spez. Gew. bei			Prozente Essigsäure	Spez. Gew. bei		
	12°	15°	20°		12°	15°	20°		12°	15°	20°
0	0,9995	0,9992	0,9983	34	1,0477	1,0459	1,0426	68	1,0753	1,0725	1,0679
1	1,0011	1,0007	0,9997	35	1,0489	1,0470	1,0437	69	1,0757	1,0729	1,0683
2	1,0026	1,0022	1,0012	36	1,0500	1,0481	1,0448	70	1,0761	1,0733	1,0686
3	1,0042	1,0037	1,0026	37	1,0511	1,0492	1,0458	71	1,0765	1,0737	1,0689
4	1,0057	1,0052	1,0041	38	1,0522	1,0502	1,0468	72	1,0768	1,0740	1,0691
5	1,0073	1,0067	1,0055	39	1,0533	1,0513	1,0478	73	1,0771	1,0742	1,0693
6	1,0089	1,0083	1,0069	40	1,0543	1,0523	1,0488	74	1,0773	1,0744	1,0695
7	1,0105	1,0098	1,0084	41	1,0553	1,0533	1,0498	75	1,0775	1,0746	1,0697
8	1,0120	1,0113	1,0098	42	1,0564	1,0543	1,0507	76	1,0777	1,0747	1,0699
9	1,0136	1,0127	1,0112	43	1,0574	1,0552	1,0516	77	1,0778	1,0748	1,0700
10	1,0151	1,0142	1,0126	44	1,0583	1,0562	1,0525	78	1,0778	1,0748	1,0700
11	1,0166	1,0157	1,0140	45	1,0593	1,0571	1,0534	79	1,0778	1,0748	1,0700
12	1,0181	1,0171	1,0154	46	1,0602	1,0580	1,0543	80	1,0778	1,0748	1,0699
13	1,0196	1,0185	1,0168	47	1,0612	1,0589	1,0551	81	1,0777	1,0747	1,0698
14	1,0210	1,0200	1,0181	48	1,0621	1,0598	1,0559	82	1,0776	1,0746	1,0696
15	1,0225	1,0214	1,0195	49	1,0629	1,0607	1,0567	83	1,0775	1,0744	1,0694
16	1,0240	1,0228	1,0208	50	1,0638	1,0615	1,0575	84	1,0773	1,0742	1,0691
17	1,0254	1,0242	1,0222	51	1,0647	1,0623	1,0583	85	1,0770	1,0739	1,0688
18	1,0268	1,0256	1,0235	52	1,0655	1,0631	1,0590	86	1,0767	1,0736	1,0684
19	1,0283	1,0270	1,0248	53	1,0663	1,0638	1,0597	87	1,0763	1,0731	1,0679
20	1,0297	1,0284	1,0261	54	1,0671	1,0646	1,0604	88	1,0758	1,0726	1,0674
21	1,0311	1,0298	1,0274	55	1,0678	1,0653	1,0611	89	1,0752	1,0720	1,0668
22	1,0325	1,0311	1,0287	56	1,0685	1,0660	1,0618	90	1,0745	1,0713	1,0660
23	1,0338	1,0324	1,0299	57	1,0692	1,0666	1,0624	91	1,0737	1,0705	1,0652
24	1,0352	1,0337	1,0312	58	1,0698	1,0673	1,0630	92	1,0728	1,0696	1,0643
25	1,0365	1,0350	1,0324	59	1,0705	1,0679	1,0636	93	1,0718	1,0686	1,0632
26	1,0378	1,0363	1,0336	60	1,0711	1,0685	1,0642	94	1,0706	1,0674	1,0620
27	1,0391	1,0375	1,0348	61	1,0717	1,0691	1,0648	95	1,0692	1,0660	1,0606
28	1,0404	1,0388	1,0360	62	1,0723	1,0697	1,0653	96		1,0644	1,0589
29	1,0417	1,0400	1,0372	63	1,0729	1,0702	1,0658	97		1,0625	1,0570
30	1,0429	1,0412	1,0383	64	1,0734	1,0707	1,0663	98		1,0604	1,0549
31	1,0441	1,0424	1,0394	65	1,0739	1,0712	1,0667	99		1,0580	1,0525
32	1,0454	1,0436	1,0405	66	1,0744	1,0717	1,0671	100		1,0553	1,0497
33	1,0466	1,0447	1,0416	67	1,0749	1,0721	1,0675				

Man beachte, dass eine Säure von 54—55% dasselbe spez. Gew. besitzt wie eine Säure von 96%. Zur eindeutigen Konzentrationsbestimmung ist deshalb noch eine Titration der betr. Essigsäure nötig.

Prüfung.

Nicht flüchtiger Rückstand. 50 g reiner Eisessig dürfen beim Verdampfen höchstens 1 mg nicht flüchtigen Rückstand hinterlassen.

Schwefelsäure. 10 g Eisessig, mit 150 ccm Wasser erhitzt, dürfen auf Zusatz von Chlorbarium auch nach einigen Stunden keinen Niederschlag von Bariumsulfat geben.

Salzsäure. 5 g, auf 50 ccm verdünnt, dürfen auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure und Silbernitrat sich nicht trüben.

Reduzierende Bestandteile. 5 g, mit 15 ccm Wasser verdünnt, dürfen 3 ccm $^{1}/_{100}$n-Permanganatlösung bei $^{1}/_{4}$stündigem Stehen nicht entfärben.

Essigsäureäthylester, $H_3C \cdot COOC_2H_5$.

Essigäther, Aethylazetat, Aether aceticus.

Essigäther ist ein Produkt der Technik, dessen Darstellung im Laboratorium nicht lohnend ist. Völlig reiner Essigsäureethylester wird durch Destillation über Natrium erhalten.

Eigenschaften: Angenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp. 77,10° und vom spez. Gew. 0,900 (bei 20°). Mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnis mischbar; löslich in 15—17 Teilen Wasser von 15°.

Prüfung[1]).

Säuren. Zur Prüfung des Essigesters auf freie Säure wird ein Streifen blaues Lackmuspapier in die Flüssigkeit getaucht, wobei er sich unmittelbar nach dem Eintauchen des Papiers nicht röten darf; während nach dem Abdunsten des Esters auch durch nicht sauren Ester Rötung eintritt. Verschwindet die rote Farbe nach etwa 1—2 Stunden an der Luft und tritt wieder das ursprüngliche Blau hervor, so enthält der Essigester nur Essigsäure, bleibt das Papier rot, so sind noch andere Säuren zugegen.

Wasser und Weingeist. 10 ccm Wasser dürfen beim kräftigen Schütteln mit 10 ccm Essigäther höchstens um 1 ccm zunehmen.

Aethylnitrit oder -nitrat. Frisch dargestellte Ferrochloridlösung darf keine Braunfärbung geben.

Fuselöl. Schichtet man in einem staubfreien Reagenzglase Essigester über konzentrierte Schwefelsäure, so darf an der Brührungsstelle innerhalb 15 Minuten keine braune oder gelbe Zone entstehen.

[1]) Kommentar z. Deutsch. Arzneibuch, 5. Ausgabe (1910) I. 187.

Chloressigsäure, $ClCH_2 \cdot COOH$.

Monochloressigsäure.

Chloressigsäure wird, als für die Indigofabrikation wichtiges Zwischenprodukt, von der Technik zu so billigem Preise geliefert, dass seine Darstellung im Laboratorium unlohnend wäre.

Eigenschaften: Farblose Kristalle, die in verschiedenen Modifikationen vorkommen und unter sich verschiedenen Schmelzpunkt (62—63°, 52—52,5°) zeigen. Sdp. 188,5—189,5°. Die Säure und namentlich ihre Dämpfe sind ätzend und zerstören die Oberhaut. Unter bedeutender Temperaturerniedrigung sehr leicht löslich in Wasser; zerfliesst an der Luft.

Chloressigsäureäthylester, $ClCH_2 \cdot COO_2H_5$.

Man erwärmt nach Conrad[1]) ein Gemisch von 200 g Monochloressigsäure, 120 g Alkohol und 25 g konzentrierte Schwefelsäure ungefähr 6 Stunden auf dem Wasserbade, giesst nach dem Erkalten in überschüssige Sodalösung und äthert aus. Die mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung wird fraktioniert.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 144—145°. Spez. Gew. 0,9925 (beim Siedepunkt).

Trichloressigsäure, $Cl_3C \cdot COOH$.

Acidum trichloraceticum.

Trichloressigsäure wird von der Technik so billig geliefert, dass es, falls man etwas grössere Mengen benötigt, nicht lohnend ist, sich die Verbindung selbst darzustellen.

Kleinere Mengen der Verbindung lassen sich ohne Schwierigkeit nach folgender Methode von Clermont[1]) darstellen: Man mischt konzentrierte Lösungen von Chloral (2 Mol.) und Kaliumpermanganat (1 Mol.), filtriert vom ausgeschiedenem Mangandioxydhydrat ab, versetzt die Flüssigkeit mit konzentrierter Phosphorsäure und destilliert. Es geht zuerst Wasser über, dann (bei 195°) reine Trichloressigsäure.

Eigenschaften: Zerfliessliche, in Wasser sehr leicht lösliche Rhomboeder vom Schmp. 57°. Sdp. 195°; spez. Gew. 1,6298 (bei 60,6°) Beim Erhitzen mit Wasser oder kohlensauren Alkalien oder Aetzalkalien wird sie in Chloroform und Kohlensäure gespalten. Da die Trichloressigsäure sehr hygroskopisch ist, so muss sie vor Feuchtigkeit geschützt werden und zwar, da die Korke stark angegriffen werden, nur in Glasstopfengefässen.

---

[1]) Ann. **188** (1877) 218.

[1]) Ber. **9** (1876) 191.

Prüfung.

Auf Salzsäure. 10 ccm der frisch bereiteten Lösung (1 + 9) dürfen durch 2 Tropfen $^1/_{10}$ n-Silbernitratlösung höchstens schwach opalisierend getrübt werden.

Bromessigsäure, $BrCH_2 \cdot COOH$.

Monobromessigsäure.

Die Darstellung von Bromessigsäure geschieht nach Genvresse[1]) durch direktes Bromieren von Essigsäure mit Schwefel als Ueberträger.

Man erhitzt 100 g Eisessig und 5 g Schwefel am Rückflusskühler und lässt 1,1 Moleküle Brom langsam zutropfen. Sobald das Brom verschwunden ist, wird destilliert.

Ausbeute: aus 300 g Essigsäure erhält man 655 g Monobromessigsäure (statt 700 g).

Eigenschaften: Zerfliessliche Rhomboeder vom Schmp. 60° (nach Kachler 50—51°), Sdp. 117—118° (bei 15 mm Druck). Erzeugt auf der Haut Blasen.

Bromessigester, $BrCH_2 \cdot COOC_2H_5$.

Monobromessigester.

Nach Auwers und Bernhardi[2]) gibt man zu 60 g trockener Essigsäure und 10,2 g trockenem roten Phosphor, die sich in einem mit Rückflusskühler verbundenen Rundkolben befinden, langsam 330 g Brom (110 ccm) und erhitzt dann 6 Stunden auf dem Wasserbade. Zu dem Reaktionsprodukt fügt man dann nach dem Erkalten vorsichtig 130 g absoluten Alkohol. Den entstandenen Ester giesst man in Soda-Eiswasser und wäscht zunächst mit Bisulfit, dann mit Soda, trocknet über Natriumsulfat und destilliert. Ausbeute 100 g. Sdp. nach Perkin und Duppa 159°.

Eigenschaften: Flüssigkeit von angenehmem, esterartigem Geruch. Greift die Schleimhäute heftig an und reizt zu Tränen. Vorsicht!

Dibromessigsäure, $Br_2CH \cdot COOH$.

Die Darstellung geschieht genau wie diejenige der Monobromessigsäure, jedoch unter Anwendung von 2,2 Mol. Brom.

Ausbeute: aus 300 g Essigsäure 960 g Dibromessigsäure (statt 1100 g).

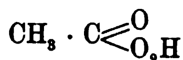
Eigenschaften: Zerfliessliche Kristallmasse vom Schmp. 48°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 232—234°.

---

[1]) Bull. Soc. Chim. (3) **7** (1892) 364.

[2]) Ber. **24** (1891) 2218.

Peressigsäure,



Zur Darstellung von Peressigsäure verfährt man nach d'Ans und Frey[1]) folgendermassen: Man versetzt 1 Mol. Essigsäureanhydrid allmählich und vorsichtig, unter Kühlung mit Eiswasser, mit zunächst 1 Mol. konzentriertem Wasserstoffsuperoxyd, gibt etwa 1% Schwefelsäure (berechnet auf $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot OC \cdot CH_3 + 2H_2O_2$) zu und dann ein zweites Molekül Wasserstoffsuperoxyd.

Das Essigsäureanhydrid reagiert anfangs sehr heftig mit dem Wasserstoffsuperoxyd. Kühlt man stärker (mit guter Kältemischung), so kann unter Umständen die Umsetzung ausbleiben, um dann auf einmal mit grosser Heftigkeit einzusetzen. Die Schwefelsäure und die zweite Portion Wasserstoffsuperoxyd lösen sich ohne nennenswerte Wärmeentwicklung. Man lässt nun bei Zimmertemperatur etwa 12 Stunden stehen. Man hat dann in der Flüssigkeit ein Gleichgewicht mit 68,3% Persäure und 8,08% Wasserstoffsuperoxyd (bei 14,6°). Destilliert man die Lösung bei 20—30° und 10—20 mm, so erhält man Destillate, die im Mittel 78% Peressigsäure enthalten. Im Destillationsrückstand bleibt neben unverändertem Wasserstoffsuperoxyd auch etwas Persäure.

Die reine Persäure kann durch wiederholtes Ausfrieren und Ausschleudern mit einer dazu adaptierten Zentrifuge gewonnen werden.

Eigenschaften: Die Peressigsäure ist eine wasserklare, intensiv stechend riechende, helle Flüssigkeit vom Schmp. + 0,1°. Sie ist äusserst explosiv. Bei langsamem Erhitzen auf etwa 110° explodiert sie mit ausserordentlicher Vehemenz. Sie löst sich glatt in Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelsäure und ist gut haltbar auch in wässeriger Lösung, wenn diese verdünnt und rein ist. Salze, Säuren und Alkalien beschleunigen die Hydrolyse zu Säure und Wasserstoffsuperoxyd. Die Persäure greift Kork, Kautschuk und die Epidermis stark an.

Neben Wasserstoffsuperoxyd lässt sich die Persäure analytisch bestimmen, indem man mit Permanganat das Wasserstoffsuperoxyd wegtitriert, dann mit Jodkaliumlösung versetzt und das (momentan) ausgeschiedene Jod bestimmt. Wesentlich für die Genauigkeit der Titration ist, dass das zu analysierende Gemisch in sehr viel stark gekühlter, verdünnter Schwefelsäure sich befindet.

---

[1]) Ber. 45 (1912) 1848.

Perthio-Essigsäure-Methylester, $CH_3 \cdot CS \cdot SCH_3$.

Methyl-Carbithiosäure-Methylester.

Nach J. Houben und K. M. L. Schultze[1]) erhält man den Säureester in folgender Weise: 8,6 g Magnesium in Spanform werden mit 50 g Methyljodid in ca. 150 ccm trockenem Aether aufgelöst und bei Eiskälte allmählich mit 31,7 g Schwefelkohlenstoff versetzt. Nach etwa 15 Stunden wird die Flüssigkeit mit Eis versetzt, das sich ausscheidende Magnesiumhydroxyd mit Salmiak in Lösung gebracht und die aus zwei Schichten bestehende Flüssigkeit durch Glaswolle filtriert. Dann wird die ätherische Schicht abgehoben und die wässerige 2—3mal mit Aether ausgezogen. Dies geschieht zur Entfernung nachher sehr störend wirkender Nebenprodukte. Allerdings lässt sich nicht vermeiden, dass etwas Carbithionat in den Aether übergeht.

Die ausgeätherte, rotgelbe Lösung wird mit 22 g Methylsulfat geschüttelt. Es scheidet sich fast momentan ein rotgelbes Oel aus, das gründlich ausgeäthert, sodann der Wasserdampfdestillation unterworfen wird. Dadurch wird überschüssiges Methylsulfat schnell zerstört, allerdings auch ein beträchtlicher Teil des Esters in ein rotbraunes Harz übergeführt. Das Destillat wird ausgeäthert, die ätherischen Extrakte werden mit Natriumsulfat getrocknet und nach Verjagen des Aethers unter vermindertem Druck in einer Wasserstoffatmosphäre destilliert. Durch zweimalige Destillation gewinnt man den Ester rein. Ausbeute 3 g reiner Ester.

Eigenschaften: Rotgelbes Oel, welches unter Ausschluss von Luftsauerstoff bei 142° fast unzersetzt siedet, wenn es rein ist. Unter 95 mm Druck siedet es bei 80—81°, unter 70 mm bei 71°. Von Luftsauerstoff wird die Verbindung selbst bei Zimmertemperatur rasch angegriffen; es empfiehlt sich deshalb, den Ester unmittelbar nach der Destillation einzuschmelzen.

Propionsäure, $H_3C \cdot CH_2 \cdot COOH$.

Propansäure.

Nach Beckurts und Otto[2]) verfährt man folgendermassen: Je 50 g Aethylzyanid werden in einem Kolben mit aufgesetztem Steigrohr mit 150 g eines Gemisches aus 3 Vol. konzentrierter Schwefelsäure und 2 Vol. Wasser im Oelbade auf etwa 100° erwärmt, wobei sich nach kurzer Zeit die anfangs ganz klare Flüssigkeit unter Abscheidung von Propionsäure trübt. Wenn die auf der Schwefelsäure schwimmende

[1]) Ber. **43** (1910) 2481.
[2]) Ber. **10** (1877) 262.

Oelschicht nicht mehr zunimmt (nach etwa 2 Stunden), ist die Reaktion beendet. Man lässt dann auf etwa 50° erkalten, hebt die ganz farblose und fast reine Fettsäure ab und befreit sie durch einmalige Rektifikation von Spuren beigemengten Wassers und Ammoniumsulfats.

Ausbeute: Aus 50 g Nitril fast 60 g Säure (Theorie 67,3 g).

Eigenschaften: Stechend riechende Flüssigkeit vom Sdp. 140,7° (korr.). Erstarrt in einer Kältemischung und schmilzt dann wieder bei —22°. Spez. Gew. 1,0168 bei 0°. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar.

α, β-Dibrompropionsäure, $BrCH_2 \cdot CBrH \cdot COOH$.

2,3-Dibrompropansäure-1.

Dibrompropionsäure wird zweckmässig nach einer durch Biilmann[1]) modifizierten Methode von Tollens und Münder[2]) durch Oxydation von Dibrompropylalkohol (s. dort) dargestellt.

In einer konischen Kochflasche werden 50 g Dibrompropylalkohol mit einem Gemisch aus 70 g konzentrierter und 30 g rauchender Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 versetzt. Der Alkohol löst sich sogleich darin auf, aber nach 15 Minuten langem Stehen auf einem Wasserbade bei 30—40° wird ein schweres Oel abgeschieden. Bald tritt eine plötzliche Gasentwicklung ein, und man muss dann die Flasche aus dem Bade nehmen, damit die Reaktion nicht zu heftig wird. Wird mit kleineren Mengen gearbeitet, so genügt es, die Flasche auf eine Asbestplatte zu stellen; bei grösseren Mengen (z. B. 150 g Dibrompropylalkohol) muss man dagegen mit Eiswasser kühlen. Die Hauptreaktion ist in 15 bis 20 Minuten beendet; man erwärmt dann noch 12—14 Minuten auf dem Wasserbade, wobei eine langsame Nachwirkung eintritt. Das Produkt, eine rötlichgelbe Flüssigkeit, wird dann in eine Schale gegossen und in Eiswasser gekühlt, wodurch sie zu einem Kristallbrei erstarrt. Die Kristalle werden auf eine Nutsche abgesaugt, mit eiskalter Salpetersäure gewaschen und durch Erwärmen auf dem Wasserbade von Salpetersäure befreit. Beim Erkalten gesteht dann die ganze Masse zu einem Kristallkuchen. Ausbeute an Rohprodukt: 45 g.

Die so erhaltene Säure ist noch nicht ganz rein, sondern enthält eine Spur Oxalsäure und eines in Alkalien unlöslichen Stoffes. Ihr Schmelzpunkt variiert zwischen 45 und 60°. Sie kann leicht durch Umschmelzen mit 1—2% Wasser gereinigt werden; doch ist diese Reinigung mit grossem Verlust verbunden.

---

[1]) Monatsh. **61** (1900) 220.

[2]) Ann. **167** (1873) 225.

Eigenschaften: Kristallisiert in zwei monoklinen Formen, von denen die beständigere (Tafeln) bei 64 °, die andere (kompakte Prismen) bei 51 ° schmilzt. Siedet bei 227 ° unter teilweiser Zersetzung. 1 Teil Wasser löst bei 11 ° 19,45 Teile der Säure; 1 Teil Aether löst bei 10 ° 3,04 Teile. Liefert beim Erhitzen mit 5 Teilen Wasser auf 120 ° Brommilchsäure. Wirkt, auf die Haut gebracht, ätzend.

Perthio-Propionsäure-Methylester, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot SCH_3$.

Aethyl-Carbithiosäure-Methylester.

Die Darstellung der Verbindung geschieht nach J. Houben und K. M. L. Schultze[1]) ganz analog derjenigen des Perthio-Essigsäure-Methylesters (s. dort). Man verwendet 50 g Aethylbromid, 11,2 g Magnesium, 35 g Schwefelkohlenstoff, 200 ccm Aether und 29 g Methylsulfat und verfährt wie angegeben. Ausbeute: 3 g reiner Ester. (Bei der Destillation mit Wasserdampf verharzt ein grosser Teil.)

Eigenschaften: Rotgelbes, charakteristisch riechendes Oel vom Sdp. 92—93 ° bei 70 mm und von 47 ° bei 11 mm Druck. In reinem Zustand lässt sich der Ester bei Luftausschluss auch unter gewöhnlichem Druck destillieren und siedet dann bei 159—160 °. Von Sauerstoff wird er rasch angegriffen.

n-Buttersäure, $H_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$.

Gärungsbuttersäure, Butansäure.

n-Buttersäure lässt sich durch eigenartige Gärung von Kartoffelstärke nach Fitz[2]) in folgender Weise darstellen:

Man erwärmt 2 Liter Wasser auf 40 ° und fügt dazu 100 g Kartoffelstärke, 0,1 g Kaliumphosphat, 0,02 g Magnesiumsulfat, 1 g Chlorammonium und 50 g Kalziumkarbonat, ferner ein Heuinfus, das man auf folgendem Weg vorbereitet: Man digeriert eine Handvoll Heu mit $^1/_4$ Liter Wasser 4 Stunden lang bei 36 °, filtriert und erhitzt das Filtrat 5—15 Minuten lang zum Kochen. Es werden dadurch alle von der Oberfläche des Heues herrührenden Pilzsporen getötet, mit Ausnahme der Dauersporen des Bazillus, welcher für die Buttersäuregärung geeignet ist. Die Gärungsflüssigkeit erhält man dann auf 35—40 °, wodurch eine prompte Gärung erzielt wird. Nach etwa 10tägigem Stehen wird abfiltriert, angesäuert und destilliert. Man erhält als Gärungsprodukt etwa 34,7 g Buttersäure, 5,1 g Essigsäure und 0,33 g Bernsteinsäure.

---

[1]) Ber. **43** (1910) 2483.
[2]) Ber. **11** (1878) 52.

Eigenschaften: Der Essigsäure ähnlich, in verdünntem Zustand aber unangenehm riechende Flüssigkeit, die bei tiefer Temperatur erstarrt und dann bei —7,9° (korr.) schmilzt. Sdp. 162,3° (korr.). Spez. Gew. 0,9599 (bei 19,1°).

Isobuttersäure,



Methylenpropansäure.

Nach Pierre und Puchot[1]) mischt man 300 g Isobutylalkohol mit einer Lösung von 540 g konzentrierter Schwefelsäure in 1500 ccm Wasser und trägt unter Kühlung und häufigem Umschütteln allmählich 400 g feingepulvertes Kaliumdichromat ein. Die abgeschiedene Oelschicht, welche den Isobutylester der Isobuttersäure darstellt, wird abgehoben und tropfenweise auf Aetzkali (55 Teile auf 100 Teile des Esters) gegossen, das mit $^1/_{10}$ seines Gewichtes Wasser versetzt ist. Das erhaltene Kalisalz der Isobuttersäure wird mit $^1/_{10}$ seines Gewichtes Wasser versetzt und durch allmählichen Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure die Isobuttersäure in Freiheit gesetzt.

Eigenschaften: Unangenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 153,5—154,5° siedet und unterhalb —80° erstarrt. Spez. Gew. 0,9697.

n-Valeriansäure, $H_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$.

Pentansäure.

Die n-Valeriansäure kann nach einem Verfahren von Fürth[2]) nach der Methode der Malonestersynthese dargestellt werden. Man geht dabei von Malonsäureester und n-Propyljodid aus, stellt daraus Propylmalonsäure-Aethylester dar und gewinnt hieraus durch Verseifung in der bekannten Weise die Valeriansäure.

Man erwärmt Malonsäureäthylester (1 Mol.) mit n-Propyljodid (2 Mol.) und granuliertem Zink 8—10 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Das beinahe erstarrte Reaktionsprodukt wird mit Wasser und Salzsäure behandelt, der Propylmalonester im Scheidetrichter von der wässerigen Schicht getrennt, wiederholt mit Salzsäure und Wasser gewaschen, über Chlorkalzium getrocknet und der fraktionierten Destillation unterworfen. Die Hauptmenge geht bei 218 bis 225° über und ist rein genug zur weiteren Verarbeitung.

Man verseift den erhaltenen Ester mit alkoholischem Kali, dampft dann den Alkohol auf dem Wasserbade ab und neutralisiert den Rück-

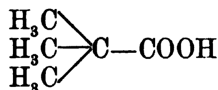
[1]) Ann. Chim. Phys. (4) **28** (1873) 366.
[2]) Monatsh. **9** (1888) 308.

stand genau mit Salzsäure. Aus der erhaltenen Lösung scheidet sich auf Zusatz von Chlorkalzium unreiner propylmalonsaurer Kalk ab. Der weisse Niederschlag wird ausgewaschen und dann in Salzsäure gelöst. (Hiebei bleibt in der Regel ein kleiner unlöslicher Rückstand von Dipropylmalonsäure auf dem Filter.) Die stark salzsaure Lösung wird nun wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Aethers bleibt die freie Säure als Sirup zurück, welcher im Vakuum über Schwefelsäure bald kristallinisch erstarrt. Sie wird durch mehrmaliges Umkristallisieren aus heissem Benzol gereinigt. (Schmp. 96°.)

Zur Umwandlung der Propylmalonsäure in die Propylessigsäure wird die reine Verbindung in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben auf 180° erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung beendet ist. Dann destilliert man am absteigenden Kühler die reine Valeriansäure ab.

Eigenschaften: Der Buttersäure ähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei 185,4° (korr.) siedet. Spez. Gew. 0,9415 (bei 20°).

Trimethylessigsäure,



Dimethylpropansäure.

Trimethylessigsäure wird am zweckmässigsten nach einer Methode von Friedel und Silva[1]) durch Oxydation von Pinakolin dargestellt. Reformatzky[2]) gibt folgende Vorschrift:

20 g Pinakonhydrat werden unter Erwärmen in etwa 100 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst. Die erhaltene Lösung erhitzt man 1 bis $1^1/_2$ Stunden lang am Rückflusskühler zu schwachem Sieden. Hiebei sammelt sich das gebildete Pinakolin als ein gelbliches Oel an der Oberfläche. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit werden sofort 35 g gepulvertes Kaliumdichromat und 60 g mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser verdünnter konzentrierter Schwefelsäure hinzugefügt. Die Oxydation beginnt sofort, was sich durch Veränderung der Farbe der Lösung sowie durch die Entwicklung von Kohlensäure zu erkennen gibt. Das Gemisch wird am Rückflusskühler 3—5 Stunden zu schwachem Sieden erwärmt, darauf die grüne Flüssigkeit mit dem halben Volumen Wasser versetzt und das Oxydationsprodukt so lange destilliert, bis die Schwefelsäure zu verdampfen beginnt. Das Destillat wird mit Soda gesättigt und nachher mit Aether extrahiert, welcher eine kleine Menge (etwa 2 g) nicht oxydierten Pinakolins aufnimmt. Die alkalische Lösung wird

[1]) Compt. rend. **76** (1873) 48.
[2]) Ber. **23** (1890) 1596.

nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und dann mit Aether ausgeschüttelt. Man erhält so 5—6 g rohe Trimethylessigsäure. Durch Rektifikation mittels Vakuumdestillation wird die reine Säure gewonnen.

Eigenschaften: Farblose reguläre Kristalle, die bei 35—36 ° schmelzen. Sdp. 163,7—163,8 ° (Thermometer im Dampf). Spez. Gew. 0,905 bei 50 °. Löslich in 45 Teilen Wasser von 20 °.

Akrylsäure, $H_2C = CH - COOH$.

Propensäure.

Zur Darstellung von Akrylsäure verfährt man nach Biilmann[1]) folgendermassen:

50 g Dibrompropionsäure (s. dort) und 100 g Wasser werden in eine Kochflasche mit Rückflusskühler gebracht, und es werden nach und nach 20—25 g Zinkstreifen zugesetzt. Die Flüssigkeit erhitzt sich stark, und es findet anfangs eine heftige Wasserstoffentwicklung statt. Wenn die Hauptreaktion beendet ist, wird die Mischung 4—6 Stunden lang zum Sieden erhitzt, darauf die Flüssigkeit vom Ueberschuss des Zinks abgegossen, die Akrylsäure mit ziemlich starker Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Wasserdampf abgetrieben, nachdem die Lösung auf 250 ccm verdünnt ist, ein Volumen, welches während der ganzen Destillation beibehalten wird. Das Destillat enthält dann keinen Bromwasserstoff. In den ersten 300 ccm des Destillates befindet sich die Hauptmenge der Akrylsäure, deren Ausbeute bis 91% der theoretischen beträgt.

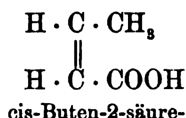
Zur Darstellung der wasserfreien Säure verfährt man so, dass man durch Zusatz von Kalziumkarbonat, Sieden, Filtrieren und Eindampfen das Kalziumsalz darstellt. Eine konzentrierte Lösung dieses Salzes wird mit der berechneten Menge konzentrierter Salzsäure zersetzt, die Akrylsäure dann mit Chlorkalzium ausgeschieden, mit Aether aufgenommen, mit Chlorkalzium entwässert und durch Abdestillieren des Aethers und Fraktionieren gereinigt.

Die aus Dibrompropionsäure gewonnene Akrylsäure enthält stets noch eine minimale Spur einer Bromverbindung.

Eigenschaften: Stechend (der Essigsäure ähnlich) riechende Flüssigkeit, die in der Kälte kristallinisch erstarrt und dann bei 7—8 ° schmilzt. Sdp. 140 °. Mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar.

[1]) J. prakt. Chem. **61** (1900) 222.

α-Krotonsäure,



cis-Buten-2-säure-1.

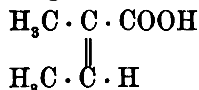
Am einfachsten erhält man Krotonsäure nach einer Methode von Komnenos [1]), die darin besteht, dass man Malonsäure mit Paraldehyd und Essigsäureanhydrid erhitzt. Dabei entsteht Aethylidenmalonsäure, welche in Kohlensäure und Krotonsäure zerfällt.

100 g Malonsäure (1 Mol.), 88 g Paraldehyd (2 Mol.) und 100 g Essigsäureanhydrid (1 Mol.) werden am Rückflusskühler und unter dem Druck einer vorgelegten Quecksilbersäule von 300 mm Länge auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einiger Zeit hat sich die Malonsäure unter Entweichen von Kohlensäure gelöst. Nach 24stündigem Erhitzen werden die niedriger (bis 170°) siedenden Produkte durch langsames Abdestillieren mit einer Linnemannschen Kolonne entfernt; der Rückstand wird aus einem kleineren Kolben weiter destilliert. Zwischen 170 und 210° geht eine farblose Flüssigkeit über, welche in der Vorlage sofort zu einer blätterigen Kristallmasse erstarrt und Krotonsäure darstellt. Durch nochmaliges Destillieren wird ein zwischen 178—184° siedendes Produkt erhalten, das nach dem Erstarren abgepresst und aus siedendem Petroläther umkristallisiert wird.

Ausbeute etwa 20 g.

Eigenschaften: Farblose Nadeln oder Prismen vom Schmp. 72°. Sdp. 189° (korr.). Löslich in etwa 12 Teilen Wasser von 15°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Ligorin, sehr wenig in kaltem.

Angelikasäure,



trans-2-Methyl-Buten-2-säure-1.

Zur Darstellung von Angelikasäure verfährt man nach Wislicenus [2]) folgendermassen:

Je 100 g Römisch Kamillenöl werden mit einer Lösung von 51 g Aetzkali, welches in 51 ccm Wasser gelöst ist, in einer Pulverflasche mit eingeschliffenem Glasstopfen so lange heftig geschüttelt, bis das Ganze unter beträchtlicher Wärmeentwicklung zu einem steifen Kristallbrei erstarrt ist. Nach eintägigem Stehen wird derselbe mit möglichst wenig

[1]) Ann. **218** (1883) 147.

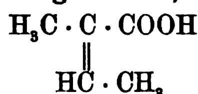
[2]) Ann. **250** (1889) 242.

Wasser durchgeschüttelt, wobei sich die bei der Verseifung frei werdenden Alkohole als leichtere Schicht abscheiden. Die wässerige Salzlösung wird durch den Scheidetrichter getrennt und mit 60 ccm eines Gemisches gleicher Volumina Wasser und konzentrierter Schwefelsäure zersetzt. Die Säuren schüttelt man nun mit Aether aus. Nach dem Verdunsten desselben hinterbleiben die Säuren als bald erstarrendes Oel. Der Kristallbrei wird dann auf dem Filter abgesaugt, zwischen Filtrierpapier stark gepresst und für sich destilliert. Bei 185° geht die Angelikasäure vollständig über. Durch einmaliges Umkristallisieren aus wenig Aether erhält man die Angelikasäure rein vom Schmp. 45—46°. Das abgezogene flüssige Säuregemisch gibt bei der Destillation noch etwas Angelikasäure.

Die Ausbeute beträgt 15% vom Gewicht des angewandten Kamillenöls.

Eigenschaften: Monokline, lange Säulen und Nadeln vom Schmp. 45—46°, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind. Sdp. 185°. Die Angelikasäure geht bei langem Kochen mit Wasser in Tiglinsäure über.

Tiglinsäure,



cis-2-Methyl-Buten-2-säure-1, α-Methylkrotonsäure.

Nach Wislicenus und Pückert[1]) verfährt man zur Darstellung von Tiglinsäure folgendermassen:

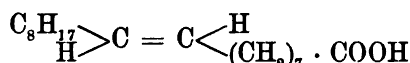
Je 10 g Methylazetessigester werden in einem geräumigen Erlenmeyerschen Kolben mit 30 ccm Wasser und dann mit soviel Alkohol versetzt, dass eine homogene Lösung entsteht. Zu dieser gibt man in kleinen Portionen je 150 g 2proz. Natriumamalgam und hält durch Zusatz von Schwefelsäure die Reaktion des Gemisches schwach sauer. Vor jedem neuen Amalgamzusatz entfernt man das flüssige Quecksilber und trennt das ausgeschiedene Natriumsulfat durch Absaugen von der Flüssigkeit. Nachdem man mit wenig Alkohol nachgewaschen hat, wird das Filtrat weiter mit Amalgam behandelt. Die Reduktion wird in ungefähr 3 Tagen durchgeführt, alsdann die genau neutralisierte Lösung zur Trockene verdunstet und dem gepulverten Rückstand das Natriumsalz der α-Methyl-β-Oxybuttersäure durch absoluten Alkohol erschöpfend entzogen. Nach vollständigem Abdunsten des Alkohols zersetzt man das Salz mit verdünnter Schwefelsäure und schüttelt die Säure mit Aether aus.

[1]) Ann. **250** (1889) 243.

Nach dem Verdunsten des Aethers destilliert man die α-Methyl-β-Oxybuttersäure aus dem Oelbade. Bei ca. 200° tritt die Spaltung in Wasser und Tiglinsäure ein, welch letztere sich im Destillat in schönen Kristallen abscheidet.

Eigenschaften: Trikline Tafeln und Säulen, welche bei 64,5° schmelzen. Sdp. 198°. Reichlich löslich in heissem, ziemlich schwer in kaltem Wasser.

Oelsäure,

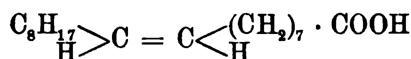


Octadecen-9-säure, Oleïnsäure, Elaïnsäure.

Zur Darstellung von reiner Oelsäure löst man technische Oelsäure in verdünnter Kalilauge, fällt durch Zusatz von Bleizucker die Fettsäuren als Bleisalze aus, trocknet diese Salze und zieht das Gemisch mit Aether aus, der nur das Bleioleat löst. Durch Zusatz von Salzsäure fällt man aus der ätherischen Lösung das Blei als Chlorblei, worauf man den Aether eindampft und den Rückstand in einem guten Vakuum destilliert.

Eigenschaften: Reine Oelsäure ist eine farblose und geruchlose Flüssigkeit, die bei tiefer Temperatur erstarrt und dann bei 14° wieder schmilzt. Siedepunkt bei 10 mm Druck: 223°. An der Luft oxydiert sich die Säure langsam, wird gelb und riecht dann ranzig. Die alkoholische Lösung der reinen Säure reagiert neutral.

Elaïdinsäure,



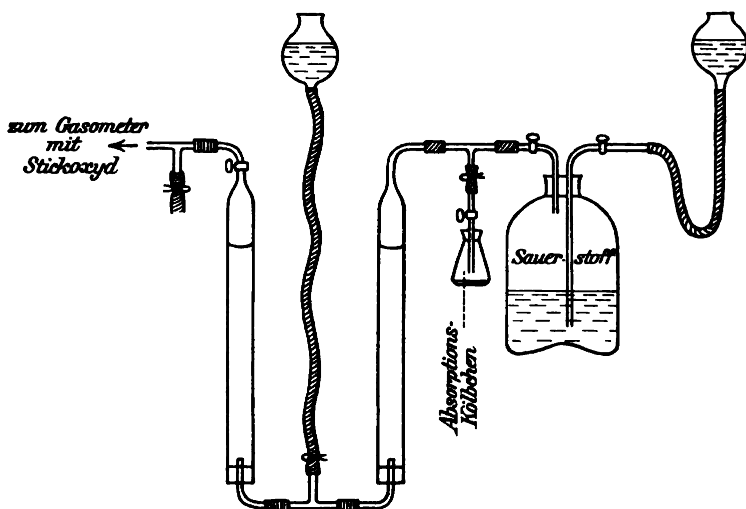
Octadecen-9-säure-1.

Oelsäure lässt sich durch Behandeln mit salpetriger Säure oder mit nitrosen Gasen leicht in Elaïdinsäure verwandeln. Farnsteiner[1]) empfiehlt den abgebildeten Apparat zu benutzen und folgendermassen zu verfahren: Das Absorptionskölbchen (s. Fig. 6) wird mit Oelsäure beschickt und dann mittels einer Wasserluftpumpe evakuiert. Dann lässt man unter guter Kühlung gemessene Mengen Stickoxyd und Sauerstoff nacheinander eintreten und schwenkt gut um. Als günstigste Bedingungen haben sich erwiesen eine Temperatur von 10—20° und 20 bis 25 ccm Stickoxyd auf 1 g Oel.

[1]) Z. Unters. v. Nahr.- u. Genussm. 2, 1.

Das entstehende Produkt ist kristallinisch, bläulich- oder grünlichweiss und enthält 82—86% Elaïdinsäure. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wird es gereinigt.

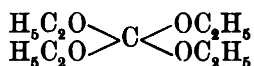
Fig. 6.



Aus Chem. Zentralbl. 1899.

Eigenschaften: Blätterige Kristalle vom Schmp. 51°. Sdp. 225° (bei 10 mm Druck). Sehr leicht löslich in Alkohol.

Orthokohlensäuretetraäthylester,



Die Darstellung von Orthokohlensäureester geschieht nach folgender Methode von Bassett[1]):

40 g Chlorpikrin werden mit 300 g wasserfreiem Alkohol in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben gemischt und zum Sieden erhitzt. Dann trägt man nach und nach (in Portionen von je etwa $^1/_2$ g) 24 g Natrium ein, wobei man mit dem Erhitzen fortfährt, damit die Einwirkung eine vollkommene ist. Der Alkohol wird dann auf dem Wasserbade abdestilliert und der Rückstand mit Wasser behandelt, wobei sich eine ölige Flüssigkeit abscheidet. Dieselbe wird gewaschen, mit Chlorkalzium getrocknet und durch fraktionierte Destillation gereinigt. Der reine Ester geht bei 158—159° über.

---

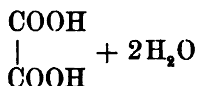
[1]) Ann. 132 (1864) 56.

Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema: $C(NO_2)Cl_3 + 4NaOC_2H_5 = 3NaCl + NaNO_2 + C(OC_2H_5)_4$.

Eigenschaften: Aetherisch riechende Flüssigkeit vom Sdp. 158—159°. Spez. Gew. 0,925. Unlöslich in Wasser.

Oxalsäure,

Aethandisäure.



Die gewöhnliche Oxalsäure des Handels ist fast stets durch Kalziumoxalat verunreinigt. Um sie zu reinigen zieht man 1 kg rohe Oxalsäure mit 700 g siedendem Wasser aus, indem man einige Minuten kocht. Dann giesst man vom Rückstand ab und versetzt die Flüssigkeit mit 300 ccm rauchender Salzsäure und lässt erkalten. Die abgeschiedene Säure wird abfiltriert, mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen und aus siedendem Wasser umkristallisiert.

Zur Darstellung wasserfreier Oxalsäure wird die reine hydratische Oxalsäure im Trockenschrank bei 95° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, wobei man sie in dünner Schicht in Glasschalen ausbreitet. Man füllt die entwässerte Säure, solange sie noch warm ist in gutschliessende Stöpselflaschen.

Eigenschaften: Die hydratische Säure bildet weisse, monokline Säulen vom spez. Gew. 1,6, die bei langsamem Erhitzen verwittern, bei raschem Erhitzen unter teilweiser Sublimation und Zersetzung bei 101,5° schmelzen. Löslich in 9 Teilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur, ziemlich leicht in Alkohol, schwerer in Aether.

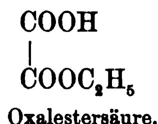
Die wasserfreie Oxalsäure bildet ein undurchsichtiges weisses Pulver, welches begierig Wasser anzieht. Schmelzpunkt (bei raschem Erhitzen) 189°. Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen auf 150° unzersetzt.

Prüfung.

5 g des Präparates dürfen beim Erhitzen in einer Platinschale keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

10 g kristallisierte Säure in 10 ccm heissem Wasser gelöst, müssen eine klare Lösung geben, welche beim Erkalten auf 15° 9 g Säure wieder ausscheidet.

Oxalsäure-Monoäthylester,

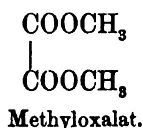


Oxalestersäure.

Nach Anschütz[1]) erhitzt man das Gemenge gleicher Teile sorgfältig entwässerter Oxalsäure und absoluten Alkohols langsam auf 135 °, die Temperatur, bei welcher die Bildung des Ameisenesters beginnt. Dann lässt man erkalten, giesst von der ausgeschiedenen Oxalsäure ab und destilliert zunächst langsam unter stark vermindertem Druck aus dem Paraffinbade, dessen Temperatur nicht über 140 ° steigen soll. Das Manometer zeigt durch erhöhten Druck die allmählich verlaufende Zersetzung der in dem rohen Oxalester gelösten freien Oxalsäure an, ebenso durch das allmähliche Steigen des Vakuums die Beendigung dieser Zersetzung. Durch zweimalige Rektifikation unter stark vermindertem Druck gewinnt man die Estersäure in reinem Zustand.

Eigenschaften: Wasserhelle Flüssigkeit, die etwas schwerer flüssig ist als Oxalsäurediäthylester. Sdp. 117 ° (bei 15 mm Druck). Zersetzt sich mit Wasser in Oxalsäure und Alkohol. Reagiert stark sauer.

Oxalsäure-Dimethylester,



Methyloxalat.

H. Erdmann[2]) gibt für die Darstellung von Oxalsäuredimethylester folgende Vorschrift:

In ein Gemisch von 252 ccm Methylalkohol und 200 g entwässerter Oxalsäure leitet man Salzsäuregas in starkem Strom ein, kühlt die heiss gewordene Mischung in Eiswasser auf 0 ° ab, setzt das Einleiten des Gases bei dieser Temperatur bis zur Sättigung fort und lässt dann über Nacht stehen. Nun trägt man das Reaktionsprodukt in eine Mischung von gepulvertem Eis und fein gepulverter Kristallsoda mit der Vorsicht ein, dass die Masse stets kalt und alkalisch bleibt, saugt den in fester Form abgeschiedenen Ester ab, trocknet ihn und kristallisiert aus Ligroin um.

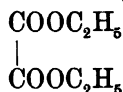
Eigenschaften: Monokline Tafeln vom Schmp. 54 °. Sdp. 163,3 °; spez. Gew. 1,148.

---

[1]) Ber. 16 (1883) 2413.

[2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

Oxalsäure-Diäthylester,

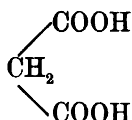


Nach Steyrer und Seng[1]) wird in ein auf 100° erhitztes Gemenge von 3 Teilen entwässerter Oxalsäure und 2 Teilen absolutem Alkohol 2 weitere Teile Alkohol in Dampfform eingeleitet und das Gemisch zwischen 130 und 180° destilliert. Hierauf mit Wasser geschüttelt und mit Kalziumchlorid getrocknet. Ausbeute 64%.

Eigenschaften: Farblose, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 186° siedet und das spez. Gew. 1,086 (bei 15°) besitzt. Leicht löslich in Alkohol und Aether; mit Wasser nicht mischbar. Wird bei längerem Stehen mit Wasser, rasch beim Kochen damit, verseift.

Malonsäure,

Propandisäure.



Die Darstellung von Malonsäure kann nach folgender Methode von Conrad[2]) erfolgen:

Man löst in einer grossen Porzellanschale 100 g Monochloressigsäure in 200 ccm Wasser und neutralisiert mit ca. 75 g Kaliumkarbonat. Dann fügt man 80 g fein gepulvertes Zyankalium hinzu und erhitzt das Ganze auf einem Volhardschen Gasofen. Hiebei tritt unter Aufschäumen eine lebhafte Reaktion ein. Nach Verlauf derselben erhitzt man noch 2 Stunden, wobei man von Zeit zu Zeit das verdampfende Wasser ersetzt.

Zu dem Reaktionsprodukt fügt man eine konzentrierte wässerige Lösung von 100 g Kaliumhydroxyd und fährt mit dem Kochen fort, bis die Ammoniakentwicklung aufgehört hat. Durch Zusatz von Salzsäure wird die Flüssigkeit neutralisiert, worauf man die Malonsäure durch Kalziumchlorid als malonsaures Kalzium fällt. Letzteres filtriert man ab, wäscht es mit kaltem Wasser aus und trocknet es bei 100°. Das so getrocknete Kalziumsalz enthält 2 Mol. Kristallwasser. Ausbeute: 150 g.

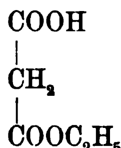
Zur Darstellung der freien Säure suspendiert man 100 g des Kalziumsalzes in 100 ccm heissem Wasser und fügt dazu eine konzentrierte

[1]) Monatsh. **17** (1896) 614.
[2]) Ann. **204** (1880) 125.

wässerige Lösung von 70 g kristallisierter Oxalsäure. Man filtriert vom ausgeschiedenen Kalziumoxalat ab und dampft das Filtrat bis zum Beginn der Kristallisation ein.

Eigenschaften: Trikline Tafeln, die bei 132° schmelzen. Bei höherer Temperatur zerfällt die Säure glatt in Essigsäure und Kohlensäure. 100 Teile Wasser lösen bei 15° 140 Teile Säure. Auch in Alkohol leicht, in Aether weniger leicht löslich.

Malonsäure-Monoäthylester,



Malonestersäure.

Das Kaliumsalz des Malonsäuremonoäthylesters erhält man nach Freund[1]) am besten folgendermassen:

Eine Lösung von 25 g Malonsäureäthylester in 100 ccm absolutem Alkohol wird unter beständigem Umschütteln mit 8,7 g Kaliumhydroxyd, gelöst in etwa 100 ccm absolutem Alkohol, tropfenweise versetzt. Mitunter erstarrt das Gemisch zu einem Kristallbrei, der aber durch Umschütteln erst in Lösung gebracht werden muss, bevor man weitere Mengen Kaliumhydroxyd hinzufügt. Man lässt hierauf die ganze Masse so lange stehen, bis die alkalische Reaktion verschwunden ist. Erhitzt man nun den Alkohol zum Sieden und filtriert heiss, so bleibt das malonsaure Kalium auf dem Filter, während das Filtrat zu einem Brei prachtvoller, grosser, platter Nadeln erstarrt. Durch Konzentrieren der Mutterlauge erhält man noch weitere Mengen, so dass die Gesamtausbeute ca. 70—80% des angewandten Esters beträgt.

Um die freie Estersäure zu erhalten, versetzt man nach Massol[2]) die wässerige Lösung des Kaliumsalzes mit der gerade erforderlichen Menge Schwefelsäure, lässt die Flüssigkeit im Vakuum über Schwefelsäure verdunsten und extrahiert den Rückstand mit Aether. Beim Verdunsten desselben hinterbleibt die Estersäure neben einigen Kristallen von Malonsäure als sirupöse Flüssigkeit.

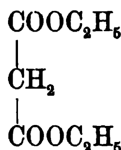
Eigenschaften: Sirupöse Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,201 (bei 0°). Löslich in Wasser. Das Kaliumsalz kristallisiert aus Alkohol in grossen flachen Nadeln.

---

[1]) Ber. **17** (1884) 780.

[2]) Bull. Soc. Chim. (3) **6** (1891) 178.

Malonsäure-Diäthylester,



Propandisäure-diäthylester.

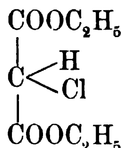
Malonsäureester lässt sich in bequemer Weise aus zyanessigsaurem Kalium nach einer Vorschrift von Claisen und Crismer[1]) erhalten.

Je 250 g Chloressigsäure löst man in 500 ccm Wasser, neutralisiert durch Zufügen von etwa 187 g Kaliumkarbonat und erwärmt nach Zusatz von 175 g Zyankalium auf dem Sandbade bis zum Eintritt der unter lebhaftem Aufkochen sich vollziehenden Reaktion. Dann dampft man möglichst rasch auf dem Sandbade ein, bis ein in die zähflüssige bräunliche Salzmasse eintauchendes Thermometer beim Umrühren auf etwa 135° gestiegen ist. Auch während des Erkaltens muss das Produkt gut umgerührt werden, da es sonst zu einer steinharten, kaum pulverisierbaren Masse zusammenbackt. Das aus Chlorkalium und zyanessigsaurem Kalium bestehende Produkt wird zerkleinert, in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben mit $^2/_3$ seines Gewichtes Alkohol zusammengebracht und unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit Salzsäure gesättigt, was meist $1^1/_2$—2 Tage in Anspruch nimmt. Zum Einleiten der Salzsäure muss man sich eines weiten Trichterrohres bedienen, da sich enge Röhren durch das auskristallisierende Salz verstopfen. Nach dem Erkalten giesst man das Ganze in Eiswasser, fügt zur leichteren Abscheidung des Esters noch Aether hinzu, trocknet die abgehobene Schicht über Chlorkalzium und rektifiziert.

Ausbeute: 230 g Malonester.

Eigenschaften: Angenehm obstartig riechende Flüssigkeit vom Sdp. 197,7—198,2 (korr.). Spez. Gew.: 1,061 (bei 15°). Wenig löslich in Wasser.

Monochlormalonsäure-Diäthylester,



Chlorpropandisäurediäthylester.

Man erwärmt nach Conrad und Bischoff[2]) 32 g Malonester in einem Zylinder auf 70—80° und leitet gleichzeitig einen ziemlich lebhaften Chlorstrom durch die Flüssigkeit. Die zuerst farblose Flüssigkeit

[1]) Ann. **218** (1883) 131.
[2]) Ann. **209** (1881) 219.

wird grünlichgelb, bis die Chlorsubstitution eintritt. Dann entfärbt sie sich mit einem Mal und zugleich beginnt Salzsäure zu entweichen. Man hat nun keine Wärmezufuhr von aussen mehr nötig. Der Prozess verläuft von selbst und ist beendigt, wenn die Flüssigkeit erkaltet und durch überschüssiges Chlor wieder grün gefärbt wird. Das Reaktionsprodukt wird dann destilliert. Es entweicht anfangs bei langsamem Erhitzen Chlor und Chlorwasserstoff, dann steigt das Thermometer von 120 bis 220°, ohne dass etwas überdestilliert. Erst bei 220—223° geht die ganze Menge ohne nennenswerte Zersetzung über. Durch erneutes Fraktionieren wird die Flüssigkeit ganz rein erhalten.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 221°. Spez. Gew.: 1,185 (bei 20°). Unlöslich in Wasser. Mischt sich mit Alkohol. Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff.

Dibrom-Malonsäure, $HOOC \cdot CBr_2 \cdot COOH$

Dibrompropandisäure.

Dibrommalonsäure erhält man nach Conrad und Reinbach[1]) am besten nach folgender Methode: 20,8 g Malonsäure werden mit 20 ccm verdünnter Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure übergossen; zu diesem Gemisch fügt man unter Eiskühlung und stetem Umrühren 64 g Brom tropfenweise hinzu. Ist ungefähr die Hälfte der Brommenge verbraucht, so löst sich die Malonsäure vollständig auf. Bei weiterem Zusatz von Brom scheidet sich Dibrommalonsäure aus. Wird die Masse auf einem Saugfilter scharf abgesaugt und so lange in einen Vakuumexsikkator über Natronkalk gestellt, bis ihr kein Bromwasserstoff mehr anhaftet, so kann sie als reine Dibrommalonsäure betrachtet werden. Ausbeute 44 g (theoretisch 52 g).

Eigenschaften: Weisse Kristalle, die bei 147° unter Entwicklung von Kohlensäure schmelzen. (Nicht ganz reines Produkt schmilzt 5—10° tiefer.) Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. schwer löslich in Benzol, Petroläther und in konzentrierter Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure. Die wässerige Lösung spaltet bereits bei 50—60° Kohlensäure ab.

Dibrom-Malonsäuredimethylester, $CH_3OOC \cdot CBr_2 \cdot COOCH_3$.

Die Verbindung kann durch Verestern von Dibrommalonsäure erhalten werden. Nach Conrad und Reinbach[2]) leitet man gasförmigen Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung der Säure.

[1]) Ber. 35 (1902) 1817.
[2]) Ber. 35 (1902) 1819.

Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels erstarrt der gebildete Ester auf Zusatz von Wasser. Er wird aus Aether, Chloroform oder Holzgeist umkristallisiert.

Eigenschaften: Farblose Nadeln vom Schmp. 64°.

Aethyl-Malonestersäure, $C_2H_5OOC \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOH$.

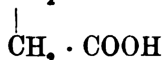
2-Methylsäurebutansäure-1.

Zur Darstellung von Aethylmalonestersäure, welche durch Verseifung von Aethylmalonester geschieht, ist es nach Staudinger und Bereza[1]) nicht notwendig, letztgenannte Verbindung zu isolieren. Man fügt zu dem Reaktionsprodukt von 480 g Malonsäurediäthylester (1 Mol.), 340 g Bromäthyl (1 Mol.) und 69 g Natrium (1 Mol.) in 1 Liter absolutem Alkohol unter Kühlung und Turbinieren eine Lösung von 170 g Kaliumhydroxyd (1 Mol.) in 800 ccm Alkohol. Das Reaktionsgemisch wird 12 Stunden sich selbst überlassen, dann der Alkohol abdestilliert und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Durch Ausäthern wird etwas unverseifter Ester entfernt; dann wird angesäuert, wobei Aethylmalonestersäure sich zum grössten Teil als Oel ausscheidet. Die Säure wird in Aether aufgenommen, der ätherische Auszug zur Entfernung von etwas beigemengter Aethylmalonsäure öfter mit Wasser geschüttelt; nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird der Aether im Vakuum abdestilliert. Ausbeute 320 g (67%) an öliger Aethylmalonestersäure. Die so erhaltene Substanz ist nicht ganz rein, sondern enthält geringe Mengen Aethylmalonsäure.

Eigenschaften: Ganz rein wurde die Verbindung noch nicht dargestellt. Die nach obiger Vorschrift erhaltene Substanz bildet eine ölige Flüssigkeit, welche sich beim Erhitzen auf 120° zersetzt unter Bildung von Kohlensäure und Buttersäure.

Bernsteinsäure,





Aethylenbernsteinsäure, Butandisäure.

Die Bernsteinsäure wird von der Technik durch Destillation von Bernsteinabfällen dargestellt und so billig geliefert, dass ihre Gewinnung im Laboratorium nicht lohnend wäre.

Eigenschaften: Monokline Säulen vom Schmp. 185° (korr.). Die Verbindung siedet bei 235° unter Anhydridbildung. Spez. Gew.: 1,554.

[1]) Ber. **42** (1909) 4913.

100 Teile Wasser lösen nach Miczynski[1]):

bei 0°	2,804 Teile	bei 50°	24,417 Teile
„ 10°	4,511 „	„ 60°	35,826 „
„ 20°	6,893 „	„ 70°	51,072 „
„ 30°	10,584 „	„ 80°	70,788 „
„ 40°	16,214 „		

Bei 15° sind in 100 Teilen einer gesättigten Lösung in reinem Aether enthalten 1,249 Teile, in Alkohol von 90% 11,004 Teile, in absolutem Alkohol 6,98 Teile Bernsteinsäure.

Prüfung[2]).

Nicht flüchtige Bestandteile. 1 g Bernsteinsäure soll, in einem Platinschälchen erhitzt, sich verflüchtigen, ohne einen wägbaren Rückstand zu hinterlassen. Bildung von Kohle soll dabei nicht beobachtet werden.

Oxalsäure. Die Lösung von 1 g Bernsteinsäure in 20 ccm Wasser soll durch Kalziumchloridlösung nicht verändert werden.

Weinsäure und Sulfat. Die wässerige Lösung von 1 g Bernsteinsäure in 20 ccm Wasser darf nach Zusatz von Kaliumazetat- oder Bariumnitratlösung nach 15stündigem Stehen keine Abscheidung zeigen.

Chlorid. Werden 20 ccm der wässerigen Lösung (1 : 20) mit 2 oder 3 ccm Salpetersäure (1,150—1,152) versetzt, so darf nach Zusatz von Silbernitratlösung höchstens eine schwache Opaleszenz eintreten.

Ammoniumsalze. 1 g Bernsteinsäure soll beim Erwärmen mit 10 ccm Natronlauge (1,3) Ammoniak nicht entwickeln, welches durch feuchtes Lackmuspapier nachzuweisen wäre.

Schwermetalle. 1 g Bernsteinsäure in 20 ccm Wasser gelöst, soll durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden.

Quantitative Bestimmung. Man löst 1 g Bernsteinsäure in 50 ccm Wasser und titriert unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator mit Normal-Kalilauge.

1 ccm Normal-Kalilauge: 0,059 025 g Bernsteinsäure, log. 77 103.

Bernsteinsäure-Diäthylester,





Butandisäurediäthylester.

Man kocht nach Volhard[3]) 300 g Bernsteinsäure, 450 g Alkohol (92proz.) und 15 g konzentrierte Schwefelsäure 2 Stunden lang am Rück-

[1]) Monatsh. 7 (1886) 265.

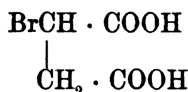
[2]) E. Merck 42, Prüf. der chem. Reagentien, Darmstadt.

[3]) Handbuch von Beilstein, I, 655.

flusskühler, lässt dann erkalten, giesst in Wasser, trocknet das abgeschiedene Oel mit Chlorkalzium und destilliert.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 217,7° (korr.) und vom spez. Gew. 1,0718 (bei 0°). Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether.

Monobrombernsteinsäure,



Brombutandisäure.

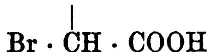
Bernsteinsäure lässt sich in Gegenwart von rotem Phosphor leicht bromieren. Nach Volhard[1]) ist es zweckmässig, an Stelle des Phosphors Phosphortribromid anzuwenden. Man übergiesst in einem Kolben mit eingeschliffenem Rückflusskühler 100 Teile Bernsteinsäure mit 180 Teilen Phosphortribromid und lässt dazu nicht allzu rasch 260 Teile Brom fliessen. Die Mischung lässt man über Nacht stehen und erwärmt dann im Wasserbade, bis das Brom verschwunden ist. Die Reaktion verläuft, wenn man nicht zu rasch erwärmt, sehr ruhig und glatt. (Der entweichende Bromwasserstoff wird in einer Vorlage mit Wasser absorbiert.) Man lässt dann unter Anwendung eines gut ziehenden Abzuges das Reaktionsprodukt in siedendes Wasser tropfen. Die Umsetzung erfolgt augenblicklich, und wenn das Bromid nicht allzuschnell nachfliesst, erhält sich die Temperatur, ohne dass das Sieden zu stürmisch wird. Wenn alles Bromid zugegeben ist, filtriert man (wenn nötig) die Flüssigkeit kochend heiss. Man lässt dann erkalten und entzieht der wässerigen Lösung durch Ausschütteln mit Aether die Hauptmenge der Brombernsteinsäure. Diese wird vom Wasser ziemlich fest gehalten, so dass das Ausschütteln öfters zu wiederholen ist. Die ätherische Lösung wird durch Chlorkalzium entwässert und der Aether abdestilliert. Den Rückstand lässt man an der Luft verdunsten, löst den krümeligen Rückstand nach gutem Abpressen in möglichst wenig heissem Wasser, kocht mit Tierkohle, filtriert und lässt die Flüssigkeit im Vakuum über Schwefelsäure verdunsten.

Eigenschaften: Kleine Prismen vom Schmp. 152°. Löst sich in 5,2 Teilen Wasser von 15,5°. Zerfällt beim Erhitzen auf 158° glatt in Fumarsäure und Bromwasserstoff.

[1]) Ann. **242** (1887) 148.

Sym. Dibrombernsteinsäure,





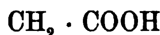
2,3-Dibrombutandisäure.

Man bringt nach Baeyer[1]) fein zerriebene Fumarsäure in Portionen von 58 g mit 80 g Brom und dem gleichen Volumen Wasser in $^1/_3$ Liter-Sodawasserflaschen mit Druckverschluss, erhitzt im Wasserbade möglichst schnell bis zum Siedepunkt des Wassers und erhält $^1/_2$ Stunde bei dieser Temperatur. Die Addition des Broms verläuft fast quantitativ; beim Oeffnen der erkalteten Flaschen zeigt sich nur ein geringer Druck. Man wäscht die Substanz mit Wasser und trocknet sie bei gewöhnlicher Temperatur.

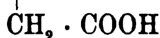
Die so in fast quantitativer Ausbeute erhaltene Verbindung ist stets mit etwa 1% Fumarsäure verunreinigt. Sie kann gereinigt werden durch Eintragen in heisses Wasser, rasches Aufkochen und Filtrieren der Lösung.

Eigenschaften: Grosse Kristalle, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Sublimiert beim Erhitzen.

Glutarsäure,







Pentandisäure.

Nach Markownikoff[2]) werden gleiche Gewichtsteile Propylenbromid und Zyankalium in Gegenwart von Alkohol 12 Stunden lang auf 100° erhitzt. Dann wird der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Aether extrahiert. Durch Abdestillieren des Aethers und Rektifizieren des Oeles erhält man Propylenzyanid, $NC \cdot (CH_2)_3 \cdot CN$. Dasselbe wird mit konzentrierter Salzsäure in geschlossenen Röhren 10 Stunden lang auf 100° erhitzt. Dann wird der Röhreninhalt bis zur vollständigen Entfernung der Salzsäure abgedampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen und der Auszug wieder eingedampft. Die so erhaltene Säure wird mit wenig Wasser umkristallisiert.

Eigenschaften: Grosse monokline Prismen vom Schmp. 97,5°. Sdp. 302—304° unter Atmosphärendruck (geringe Zersetzung), bei 200° unter 20 mm Druck. 1 Teil Säure löst sich in 1,2 Teilen Wasser von 14°.

[1]) Ber. 18 (1885) 677.

[2]) Ann. 182 (1876) 341.

Adipinsäure, HOOC · CH_2 · CH_2 · CH_2 · CH_2 · COOH.

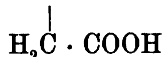
Hexandisäure, Butan-α, δ-dikarbonsäure.

Nach Mannich und Hânku[1]) löst man 120 g kristallisiertes Natriumkarbonat in 1 Liter Wasser gibt 60 g Zyklohexanol, welches käuflich ist hinzu und darauf allmählich unter häufigem Umschütteln eine Lösung von 270 g Kaliumpermanganat in 5 Liter Wasser. Nach 3 Tagen wird abgesaugt, das Filtrat auf 500 ccm eingedampft, mit Salzsäure neutralisiert und noch mit 120 g Salzsäure von 38% versetzt. Die Adipinsäure scheidet sich dabei in blendend weissen kleinen Kristallen aus. Nach dem Auswaschen mit Wasser zeigt sie sofort den Schmp. 151 °. Ausbeute 80% der Theorie.

Eigenschaften: Monokline prismatische Kristalle (aus Eisessig). 100 Teile Wasser lösen bei 15 ° 1,44 Teile, leicht löslich in Alkohol. schwer löslich in Aether. Aus heisser Salpetersäure kristallisiert sie unverändert aus, durch mehrstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid geht sie zunächst in das Anhydrid über, welches beim langsamen Destillieren unter gewöhnlichem Druck Zyklopentanon liefert.

Brenzweinsäure,





Methylbernsteinsäure. Methylbutandisäure.

Zur Darstellung von Brenzweinsäure empfiehlt H. Erdmann[2]) folgende von Kekulé[3]) stammende Methode:

1 kg kristallisierte Zitronensäure wird in einer Nickelschale auf dem Gasofen geschmolzen und so lange erhitzt, bis die Temperatur 150 ° beträgt. Dann verteilt man die geschmolzene Säure in 4—5 Glasretorten von $^1/_2$ Liter Inhalt und destilliert aus diesen mit der vollen Flamme eines grossen Dessauerbrenners so rasch als möglich. Die Dämpfe werden durch ein weites Luftkühlrohr von 2 m Länge geführt und dann in einem Zweiliterkolben gesammelt, der mit fliessendem Wasser gekühlt ist.

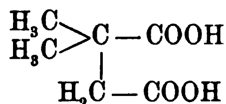
Die vereinigten Destillate, welche ein Gemisch verschiedener isomerer ungesättigter Säuren von der Zusammensetzung $C_3H_4(COOH)_2$ enthalten, bringt man nach dem Erkalten in eine Porzellanschale von 3 Liter Inhalt, fügt $^1/_2$ kg zerstossenes Eis hinzu und trägt im Laufe von 1—2 Stunden $2^1/_4$ kg 10proz. Natriumamalgam unter Umrühren mit einem starken Glasstab ein. Das Natrium geht rasch und fast ohne Gas-

[1]) Ber. **41** (1908) 575; s. a. Ber. **32** (1899) 1771.
[2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.
[3]) Ann. Suppl. **1** (1861/62) 338; **2** 1862/63) 95.

entwicklung in Lösung. Wenn die Reaktion neutral geworden ist, fügt man allmählich 260 g konzentrierte Schwefelsäure, die man vorher mit 1 Liter Wasser verdünnt hat, portionsweise hinzu und sorgt dafür, dass die Mischung ständig sauer bleibt. Wenn das Amalgam verbraucht ist, trennt man vom Quecksilber, dampft die wässerige Lösung auf dem Wasserbade zur Trockene und zieht den gepulverten Rückstand einige Male mit heissem Alkohol aus. Die beim Abdestillieren des Alkohols kristallinisch hinterbleibende Brenzweinsäure kristallisiert man aus heissem Wasser ($^1/_2$ ihres Gewichtes) unter Zusatz von etwas Tierkohle um. Aus der Mutterlauge kann man noch das in kaltem Wasser schwer lösliche saure Kaliumsalz darstellen, das man aus verdünntem Alkohol umkristallisiert.

Eigenschaften: Sternförmig gruppierte trikline Prismen, welche bei 112° schmelzen. Spez. Gew.: 1,4105. Löslich in 1,5 Teilen Wasser von 20°; leicht löslich in Alkohol und Aether.

Asym. Dimethylbernsteinsäure,



2,2-Dimethylbutandisäure.

Man fügt nach Vorländer und Gärtner[1]) zu der Lösung von 10 g Dimethylhydroresorzin und 30 g Kristallsoda in 1 Liter Wasser nach und nach bei 40—50° eine Lösung von 52 g Kaliumpermanganat in etwa 3,5 Liter Wasser. Wenn die Rotfärbung nicht mehr verschwindet, engt man das Filtrat vom Mangandioxyd auf ein kleines Volumen ein, säuert mit Salzsäure an und entzieht der Flüssigkeit die Dimethylbernsteinsäure durch Ausschütteln mit Essigester. Die rohe Säure reagiert nicht mit Eisenchlorid (Abwesenheit von Hydroresorzin) und löst sich beim Verreiben mit Wasser zum grössten Teil leicht auf. Nur eine geringe Menge eines anderen Körpers bleibt zurück.

Der wässerige Auszug hinterlässt beim Eindampfen 9 g Dimethylbernsteinsäure, welche mit Hilfe des in heissem Wasser wenig löslichen Bariumsalzes und durch Umkristallisieren aus Benzol vollkommen gereinigt werden kann.

Eigenschaften: Dicke, kurze, glasglänzende trikline Prismen (aus Benzol), die bei 140° schmelzen. Die Substanz geht bei 165—170° in das Anhydrid über. 100 Teile Wasser lösen bei 14° 7,52 Teile Säure. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Azeton; sehr schwer löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Benzol.

[1]) Ann. **304** (1899) 15.

n-Pimelinsäure, $HOOC \cdot (CH_2)_5 \cdot COOH$.

Heptan-di-säure.

Die Darstellung von n-Pimelinsäure geschieht nach Einhorn und Lumsden[1]) am zweckmässigsten durch geeignete Reduktion von Salizylsäure.

Man erhitzt 10 g Natrium und 50 g Amylalkohol zum Sieden und lässt, nachdem ein Teil des Metalles in Lösung gegangen ist, aus einem Tropftrichter zu der stets siedenden Flüssigkeit eine Auflösung von 5 g Salizylsäure in 100 g Amylalkohol langsam hinzutropfen. Wenn das Natrium beinahe verbraucht ist, fügt man noch weitere 7—10 g portionsweise so hinzu, dass ein neues Stück Metall erst dann eingetragen wird, wenn das vorhergehende beinahe aufgelöst ist.

Während der Reaktion trübt sich die Flüssigkeit anfangs, indem sich salizylsaures Salz abscheidet, welches jedoch in dem Maße, als der Reduktionsprozess fortschreitet, wieder, und zwar schliesslich vollständig, in Lösung geht. Es ist zweckmässig, die Temperatur der Reaktionsmasse nicht über 165—170° steigen zu lassen und zu verhindern, dass sich aus der Flüssigkeit Natriumamylat ausscheidet, Bedingungen, welche sich nötigenfalls durch Zusatz von etwas Amylalkohol leicht einhalten lassen.

Nach Beendigung der Reaktion kühlt man die Flüssigkeit auf ca. 100° ab und schüttelt sie mit nicht zu wenig Wasser durch. Die vom Amylalkohol getrennte alkalische wässerige Flüssigkeit wird zur Entfernung von gelöstem Amylalkohol auf dem Wasserbade eingeengt und dann mit Salzsäure angesäuert. Hiebei scheidet sich ein braunes Oel und zuweilen, wenn die Reduktion keine vollständige war, auch etwas unveränderte Salizylsäure ab. Man extrahiert die saure Flüssigkeit nun mit Aether, dampft sie stark ein und extrahiert abermals. Nach dem Abdunsten des Aethers aus den vereinten Extrakten hinterbleibt ein fester kristallinischer Rückstand, welcher mit einem Oel durchdrängt ist. Dieses Rohprodukt wird mit Wasser erwärmt, wobei sich die Kristalle auflösen und das Oel zurückbleibt. Nachdem man letzteres entfernt hat, scheidet sich aus der wässerigen Flüssigkeit beim Erkalten etwa vorhandene Salizylsäure ab, und aus dem genügend eingeengten Filtrat kristallisiert jetzt die Pimelinsäure aus.

Je eine mit 5 g Salizylsäure ausgeführte Operation ergibt nahezu 5 g Pimelinsäure. Führt man den Reduktionsprozess mit 10 oder 15 g Salizylsäure in einer Portion aus, so werden die Ausbeuten viel geringer.

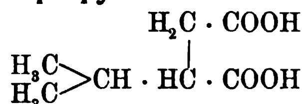
Zur Entfernung von noch etwa beigemengter Salizylsäure löst man die rohe Pimelinsäure in Soda und fügt in der Kälte Kaliumpermanganatlösung hinzu, welche die Salizylsäure zerstört. Hält sich die Rötung

[1]) Ann. **286** (1895) 259.

schliesslich 1/4 Stunde lang, so entfärbt man mit etwas schwefliger Säure, säuert mit Salzsäure an und isoliert nun die gereinigte Pimelinsäure wieder.

Eigenschaften: Lange feine Nadeln (aus Benzol) oder grosse, dünne, rhombische Tafeln (aus Wasser). Schmp. 105°; Sdp. 223° (bei 15 mm Druck). 100 ccm der gesättigten wässerigen Lösung enthalten bei 20° 5 Teile Säure. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Benzol.

Isopropylbernsteinsäure,



Gewöhnliche Pimelinsäure; 2-Methyl-3-Methylsäure-pentansäure-5.

Isopropylbernsteinsäure lässt sich nach einer Methode von Hlasiwetz und Grabowski[1]) sowie von Kachler[2]), durch Alkalischmelze von Kampfersäure erhalten.

Man schmilzt Portionen von 15—20 g Kampfersäure mit der dreifachen Menge Kaliumhydroxyd in einer Silberschale so lange, bis die Wasserstoffentwicklung eintritt, mässigt dann das Feuer und erhitzt weiter, bis der anfänglich auftretende kleinblasig graue Schaum sich bräunlich zu färben beginnt und grossblasig flaumig wird. (Wenn man über diesen Punkt hinaus erhitzt, so tritt auch bei fortgesetztem Rühren leicht Verkohlung ein.)

Man löst dann die Schmelze in Wasser, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, lässt zur möglichst vollkommenen Abscheidung von etwas harziger Masse längere Zeit stehen, filtriert dann, schüttelt mit Aether aus und destilliert den vom Aether befreiten Rückstand andauernd mit Wasserdampf, um die flüchtigen Fettsäuren zu entfernen. Auf Zusatz von Chlorkalzium zu dem mit Ammoniak alkalisch gemachten Destillationsrückstand fällt nun beim Aufkochen sofort das körnig kristallinische Kalksalz der Säure heraus, welches zunächst noch stark gefärbt ist. Nachdem man es ausgewaschen hat, zersetzt man es in der Hitze mit verdünnter Schwefelsäure, filtriert, entfärbt mit Kohle und gewinnt nun durch wiederholtes Ausziehen mit Aether die Säure.

Nach mehrmaligem Umkristallisieren der zuerst anschiessenden, warzigen Kristalle, die schon ziemlich farblos sind, erhält man die Pimelinsäure in glashellen Kristallkrusten.

Eigenschaften: Glashelle Kristalle vom Schmp. 116°. Geht beim Schmelzen langsam in das Anhydrid über. Leicht löslich in lauwarmem Wasser, Benzol und Chloroform.

---

1) Ann. **145** (1868) 207.
2) Ann. **169** (1873) 168.

Korksäure, HOOC · $(CH_2)_6$ · COOH.

Oktandisäure. Suberinsäure.

Korksäure kann durch Oxydation von Rizinusöl mittels Salpetersäure nach einer Methode von Arppe[1]) erhalten werden. H. Erdmann[2]) gibt folgende Ausführungsform des Verfahrens an:

In einem Glasballon von 20 Liter Inhalt erhitzt man 4 Liter Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 auf einem Volhardschen Gasofen bis zum Sieden. Der Glasballon ist mit einem Vorstoss verbunden, an den sich ein sehr gut wirkender Glaskühler anschliesst. Ausserdem geht durch den Hals des Glasballons ein Hahntrichterrohr, das gerade in der Mitte des Ballons in einer feinen Spitze endigt. Sobald die Salpetersäure ins Sieden gekommen ist, lässt man allmählich 1 Liter Rizinusöl zutropfen. Dabei findet so lebhafte Reaktion statt, dass man die Flammen des Gasofens ganz klein stellt und das Tempo der Tropfen so regelt, dass der Kühler die sich entwickelnden Dampfmassen bewältigen kann.

Ist auf diese Weise alles Rizinusöl eingetragen, so wird das Gemisch noch 1 Tag lang erhitzt. Dann lässt man erkalten.

Unter den Oxydationsprodukten befindet sich ausser Korksäure und Azelaïnsäure ein flüchtiges Oel und ein nicht flüchtiger öliger Körper, teils auf der sauren Lösung schwimmend, teils darin aufgelöst. Nachdem mittels Scheidetrichter das Oel entfernt ist, wird die Salpetersäure durch Abdampfen und allmähliches Zugiessen von Wasser entfernt, wobei von dem öligen Körper noch mehr abgeschieden wird. Ist die klare gelbliche Lösung genug eingeengt, so erstarrt sie fast gänzlich zu einer weissen körnigen Masse. Dieses feste Säuregemisch saugt man auf einem Nutschenfilter ab und wäscht mit kaltem Wasser, wobei hauptsächlich Oxalsäure in Lösung geht. Das zurückbleibende schwerer lösliche Säuregemisch wird aus heissem Wasser umkristallisiert und dadurch von Oxalsäure und dem öligen Körper vollständiger gereinigt. Die nach dem Erkalten wieder gewonnene Kristallisation wird mit kaltem Wasser auf dem Trichter gewaschen, getrocknet, geschmolzen und nach dem Erstarren gepulvert. Aus diesem geschmolzenen Pulver werden nun die leichter löslichen Säuren mit Wasser vollständig ausgezogen, ohne dass dabei ein erheblicher Abgang der schwerer löslichen Hauptmasse stattfindet. Das mit Wasser behandelte Pulver wird wieder vollständig getrocknet, darauf mit kaltem Aether behandelt, wobei die Azelaïnsäure aufgelöst und von der Korksäure getrennt wird. Hiezu übergiesst man in einem Scheidetrichter das Pulver mit ungefähr dem doppelten Volumen Aether, schüttelt kräftig durch und giesst nach einer Weile die klare Lösung in einen Kolben,

---

[1]) Ann. **120** (1861) 288, 292; **124** (1862) 89.

[2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

woraus der Aether abdestilliert wird. Diese Operation wiederholt man noch einigemal, wodurch der in Aether lösliche Teil vollständig ausgezogen wird.

Der Teil von den körnigen Oxydationsprodukten des Rizinusöls, welcher vom Aether nicht oder nur schwierig aufgenommen wird, ist Korksäure, welche aus kochendem Wasser wiederholt umkristallisiert wird.

Verdunstet man jeden der ätherischen Auszüge für sich, so bemerkt man, dass die ersten Auszüge wesentlich ein in Wasser unlösliches Oel enthalten. Dann folgen Auszüge, welche nur aus Azelaïnsäure bestehen, hierauf solche, welche Gemenge von Azelaïnsäure und Korksäure enthalten, und zuletzt bekommt man Extrakte von reiner Korksäure.

Ausbeute: etwa 4% Korksäure und 3,3% Azelaïnsäure (s. dort) vom Gewicht des angewandten Rizinusöles.

Eigenschaften: Lange Nadeln oder unregelmässige Tafeln vom Schmp. 140°. Die Substanz sublimiert in Nadeln bei 150—160° unter teilweiser Zersetzung bei Kathodenvakuum. 100 Teile der gesättigten wässerigen Lösung enthalten bei 20° 0,16 Teile Korksäure.

Azelaïnsäure, $HOOC \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$.

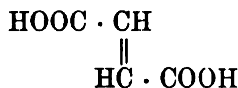
Lepargylsäure. Nonandisäure.

Die bei der Darstellung der Korksäure (s. dort) gewonnenen ätherischen Auszüge werden abdestilliert. Der Rückstand wird mit Magnesiumkarbonat neutralisiert und die Lösung zum Sirup eingedampft. Das beim Erkalten abgeschiedene Salz wird auf der Nutsche abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert.

Um die freie Säure zu erhalten, löst man das Magnesiumsalz in heisser verdünnter Salzsäure und filtriert. Beim Erkalten kristallisiert die Azelaïnsäure aus.

Eigenschaften: Grosse Kristallblätter. oder lange, abgeplattete Nadeln vom Schmp. 106°. Sehr leicht löslich in siedendem Wasser und in Alkohol, sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Fumarsäure,



trans-Buten-disäure.

Man erhitzt nach Baeyer[1]) Aepfelsäure in Portionen von $^1/_2$ kg in einem emaillierten offenen Topf ungefähr 40 Stunden im Oelbade auf 140—150°. Die vollständig erstarrte Masse wird in heissem Wasser ge-

[1]) Ber. 18 (1885) 676.

löst. Nach dem Erkalten scheidet sich die Fumarsäure ab. Die Mutterlauge wird eingedampft und noch einmal ebenso behandelt.

Ausbeute: 87% der Theorie.

Eigenschaften: Kleine Prismen, Nadeln oder Blätter, die beim Erhitzen im offenen Röhrchen fast unzersetzt bei 200° sublimieren, ohne vorher zu schmelzen. Schmelzpunkt im geschlossenen Röhrchen: 286 bis 287°. Löslich in 150 Teilen Wasser von 16,5°, in 21 Teilen kaltem 76proz. Alkohol.

Maleïnsäure,





cis-Buten-disäure.

Man lässt zur Darstellung von Maleïnsäure nach Anschütz[1]) auf möglichst trockene Aepfelsäure Azetylchlorid im Ueberschuss einwirken. Die zur Bildung von Azetyläpfelsäurechlorid führende Reaktion tritt von selbst ein und unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung löst sich die Aepfelsäure auf. Durch Erhitzen am Rückflusskühler im Wasserbade führt man die Reaktion zu Ende und unterwirft alsdann die klare, wenn nötig filtrierte Lösung der fraktionierten Destillation unter gewöhnlichem Druck. Bei etwa 210° destilliert Maleïnsäureanhydrid über. Dasselbe wird aus Chloroform umkristallisiert und dann durch Kochen mit Wasser und Eindunsten der Lösung in Maleïnsäure verwandelt.

Eigenschaften: Monokline Prismen vom Schmp. 130°. Spez. Gew. 1,590. Löslich in 2 Teilen Wasser von 10°. Beginnt bei 160° zu sieden und wird bei rascher Destillation grösstenteils unverändert erhalten, weil das überdestillierende Anhydrid sich sofort wieder mit dem abgespaltenen Wasser verbindet.

Azetylendikarbonsäure, HOOC · C ≡ C · COOH.

Butindisäure.

Die Darstellung von Azetylendikarbonsäure kann nach Baeyer[2]) auf folgende Weise geschehen:

Eine wieder erkaltete Lösung von 50 g Dibrombernsteinsäure in möglichst wenig heissem Alkohol wird mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge (4 Mol.) in nicht zu grossen Portionen versetzt und 1 Stunde lang auf dem Wasserbade zum Kochen erhitzt. Die Beendi-

[1]) Ber. **14** (1881) 2791.
[2]) Ber. **18** (1885) 677, 2269.

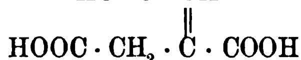
gung der Reaktion lässt sich daran erkennen, dass eine abgegossene Probe der Flüssigkeit beim Erkalten zwar Kristalle absetzt, sich aber nicht milchig trübt. Ist letzteres der Fall, so muss noch so viel alkoholische Kalilauge zugegeben werden, dass die erwähnte Erscheinung nach kurzem Kochen nicht mehr eintritt. Auch soll die Flüssigkeit am Ende der Operation schwach alkalisch reagieren. Der aus Bromkalium und azetylendikarbonsaurem Kalium bestehende Niederschlag wird darauf mit Alkohol gewaschen, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, in möglichst wenig Wasser gelöst, und die filtrierte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure bis zum Eintritt der Tropäolinreaktion versetzt. Nach mehrstündigem Stehen wird das nahezu vollständig auskristallisierte Kalisalz abfiltriert und mit überschüssiger 40proz. Schwefelsäure zersetzt, worauf man die Flüssigkeit von der abgeschiedenen Fumarsäure abfiltriert und mit Aether 15- bis 20mal extrahiert. Die ätherische Lösung wird durch Abdestillieren konzentriert und dann zum freiwilligen Verdunsten hingestellt.

Ausbeute: 30% des Ausgangsmaterials (statt 40%).

Eigenschaften: Grosse, wasserhaltige Kristalle, die über Schwefelsäure das Kristallwasser verlieren und dann aus Aether in dicken, glänzenden viereckigen Tafeln vom Schmp. 178—179° kristallisieren.

Akonitsäure,





3-Methylsäure-penten-2-disäure.

Akonitsäure lässt sich in sehr einfacher Weise nach der folgenden Vorschrift von Hentschel[1]) darstellen:

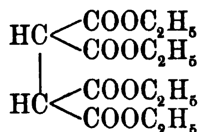
100 g kristallisierte Zitronensäure werden mit einem Gemisch von 100 g konzentrierter Schwefelsäure und 50 g Wasser 4—6 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten scheidet sich ein fester Kuchen von Akonitsäurekristallen ab. Die Kristalle werden mit konzentrierter Salzsäure, in welcher die Akonitsäure schwer löslich ist, angerührt, auf ein Asbestfilter gebracht und bis zur Entfernung aller Schwefelsäure ausgewaschen. Ausbeute: 35—45 g.

Eigenschaften: Vierseitige Kristallblättchen, die bei 186° (nach Claisen 191°) unter Zersetzung schmelzen. 100 Teile Wasser von 13° lösen 18,62 Teile Akonitsäure. Leicht löslich in Alkohol und in Aether.

---

[1]) J. prakt. Chem. (3) **35** (1887) 205.

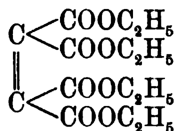
Aethantetrakarbonsäure-Tetraäthylester,



Nach Bischoff und Rach[1]) verfährt man folgendermassen: Man löst 2,3 g Natrium in absolutem Alkohol, fügt zur erkalteten Lösung 16 g Malonsäurediäthylester und versetzt die klare Flüssigkeit bis zur beginnenden Trübung mit Aether. Dann lässt man eine ätherische Lösung von 12,7 g Jod zufliessen. Durch kräftiges Umschütteln wird Entfärbung der ganzen Jodmenge bewirkt. Hierauf wird mit Wasser das Jodnatrium ausgezogen, die ätherische Schicht mit verdünnter Thiosulfatlösung durchgeschüttelt, dann geschieden, getrocknet und eingedampft. Das hinterbleibende Oel erstarrt zu farblosen, bis zu 5 cm langen Prismen von reinem Aethantetrakarbonsäureester. Ausbeute nahezu quantitativ. Die Substanz kann aus Ligroin umkristallisiert werden.

Eigenschaften: Sehr lange Nadeln vom Schmp. 76°.

Aethylentetrakarbonsäure-Tetraäthylester,



Man versetzt nach Bischoff und Rach[2]) eine absolute alkoholische Lösung von 4,6 g Natrium mit 16 g Malonester, wobei sich eine breiig-gallertige Masse ausscheidet. Man setzt nun unter Umschütteln allmählich eine ätherische Lösung von 25,4 g Jod zu, schüttelt die Reaktionsflüssigkeit noch einige Zeit, nimmt das gebildete Jodnatrium mit Wasser auf und entfärbt die ätherische Flüssigkeit durch Schütteln mit verdünnter Thiosulfatlösung. Dann trocknet man mit Chlorkalzium und dampft den Aether ab. Die zurückbleibende Reaktionsmasse wird durch einmaliges Umkristallisieren geschieden in zuerst sich ausscheidenden Aethantetrakarbonsäureester (lange Prismen; Schmp. 76°) und kurze, dicke, 4- und 6seitige Prismen des Aethylentetrakarbonsäureesters (Schmp. 56°). Die Ausbeute an letzterem beträgt 12 g. Die Trennung gelingt leicht, wenn man in dem Augenblick, wo die ätherische Lösung die

[1]) Ber. 17 (1884) 2781.
[2]) Ber. 17 (1884) 2781.

charakteristischen Prismen des Aethylentetrakarbonsäureesters auszuscheiden beginnt, in der Kälte filtriert.

Eigenschaften: Monokline Prismen vom Schmp. 56—58°: Sehr leicht löslich in Aether und kochendem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol.

Glykolsäure, $HOCH_2 \cdot COOH$.

Aethanolsäure.

Nach Hölzer[1]) erhält man reine Glykolsäure in guter Ausbeute auf folgende Weise:

500 g Monochloressigsäure werden in 4 Liter Wasser gelöst; diese Lösung wird mit 560 g sehr fein gepulvertem Marmor versetzt und die ganze Masse in einem Kolben mit Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt. Bei Zusatz des Kalziumkarbonates löst sich ungefähr die Hälfte derselben schon in der Kälte, die andere Hälfte löst sich beim Erhitzen, welches so lange fortgesetzt werden muss, bis die Kohlensäureentwicklung gänzlich aufgehört hat, wozu ein 2—3 Tage langes Erhitzen notwendig ist. Hat die Kohlensäureentwicklung aufgehört, so erstarrt der Kolbeninhalt beim Erkalten zu einem festen Kristallbrei, und es lassen sich drei (bisweilen nur zwei) Schichten von Kristallen unterscheiden.

Die obere Hauptschicht besteht aus äusserst feinen Kristallen von Kalziumglykolat, $Ca(C_2H_3O_3)_2 \cdot 4H_2O$. Darunter befindet sich eine Schicht von kleinen Kristallen (mikroskopische sechsseitige Säulen), welche wasserfreies Kalziumglykolat darstellen. Diese Schicht tritt nicht immer auf. Die unterste Schicht besteht aus kleinen regulären Oktaedern einem Doppelsalz von Kalziumglykolat und Kalziumchlorid.

Aus den beiden letztgenannten Salzen erhält man das wasserhaltige Glykolat durch Kochen mit Wasser und Kristallisierenlassen. Man stellt aus beiden Salzen das wasserhaltige Salz dar. Zu diesem Zweck wird der Kolben wieder erwärmt, bis das wasserhaltige Salz gelöst ist, dann wird filtriert und der Rückstand mehrmals mit Wasser gekocht. Die Filtrate werden vereinigt. Man erhält so eine grössere Quantität Lösung von Kalziumglykolat, welch letzteres im Laufe einiger Tage auskristallisiert. Man entfernt dann die wässerige Chlorkalziumlösung, indem man die ganze Masse auf ein Tuch bringt, die Flüssigkeit nach Möglichkeit ausdrückt und dann mit der Presse stark presst. Man erhält dabei feste, harte Presskuchen, die aber noch immer etwas Chlorkalzium enthalten. Um die Substanz hievon zu befreien, zerbröckelt man die Masse und rührt sie mit dem gleichen Gewicht Wasser an. Es entsteht nach einiger Zeit ein steifer Brei, den man wieder abpresst. Diese Operation wird so oft wiederholt, bis nur noch Spuren von Chlorid im ab-

[1]) Ber. **16** (1883) 2955.

laufenden Wasser mit Silbernitratlösung nachweisbar sind. Hat man eine gute Presse zur Verfügung, so genügt eine zweimalige derartige Reinigung.

Ausbeute an Kalziumglykolat: 495 g (66% der Theorie).

Aus dem Kalziumsalz wird die Glykolsäure mittels Oxalsäure abgeschieden. Hiezu ist es notwendig, durch eine genaue Kalkbestimmung des lufttrockenen Salzes die zur Abscheidung nötige Menge Oxalsäure zu bestimmen. Diese Bestimmung muss sehr genau ausgeführt werden, weil ein Ueberschuss von Oxalsäure das Kristallisieren der Glykolsäure verhindern kann. Man scheidet die Glykolsäure ab, indem man die berechnete Menge Oxalsäure in die kochende Lösung des Kalziumglykolates in kleinen Mengen unter Umrühren einträgt. Die wässerige Lösung wird dann durch Filtrieren vom Kalziumoxalat getrennt und auf dem Wasserbade eingedampft. Man engt so weit ein, bis ein Tropfen der Lösung auf einer kalten Glasplatte anfängt zu kristallisieren, oder wenn dies nicht sofort geschieht, doch nach weiterem ganz geringen Erwärmen der Glasplatte die Kristallisation eintritt. Ist die Glykolsäurelösung soweit eingedampft, so lässt man sie erkalten und impft mit einigen Kriställchen. Die Masse kristallisiert dann ziemlich rasch in dünnen blätterigen Kristallen, welche abgesaugt werden.

Ausbeute 215 g (74,9% der Theorie).

Eigenschaften: Blätterige oder nadelige Kristalle vom Schmp. 78—79°. Leicht löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether. Mit Wasserdämpfen nur spurenweise flüchtig. Beim Erhitzen auf 240° entsteht Glykolid.

Glyzerinsäure, $HO \cdot CH_2 \cdot C(OH)H \cdot COOH$.

Dioxypropionsäure, Propandiol-2,3-säure.

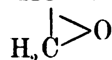
Zur Darstellung von Glyzerinsäure empfiehlt Zinno[1]) folgendes Verfahren: In einer grossen Porzellanschale erhitzt man 200 g Glyzerin, 200 ccm Wasser und 100 g Mennige unter beständigem Umrühren und tropfenweisem Zusatz von Salpetersäure nicht über 100°. Nachdem alle Mennige entfärbt ist oder die Entfärbung nicht mehr zunimmt, filtriert man durch ein Warmfilter, wäscht den Rückstand mit heissem Wasser nach, konzentriert das Filtrat im Dampfbade und behandelt den Rückstand unter Umrühren mit Schwefelsäure (spez. Gew. 1,53), bis das Blei gefällt und ein geringer Ueberschuss der Schwefelsäure vorhanden ist. Dann filtriert man vom Bleisulfat ab, fällt die noch vorhandene Schwefel-

[1]) Pharm. C.-H. **38** (1897) 780.

säure genau mit Barytwasser, filtriert wiederum und lässt das Filtrat im Vakuum über Schwefelsäure eindunsten.

Eigenschaften: Dicker Sirup, der sich mit Wasser und Alkohol mischt. Unlöslich in Aether. Zerfällt bei der Destillation.

Glyzidsäure,

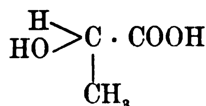



Nach Melikow [1]) wird eine Lösung von α-Chlormilchsäure (s. dort) in 4—5 Vol. Alkohol (98proz.) allmählich mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd in 98proz. Alkohol versetzt, bis die Lösung auch nach einigem Stehen die alkalische Reaktion behält. Dann filtriert man den Niederschlag ab, übergiesst ihn mit Alkohol, leitet Kohlensäure ein und kocht. Beim Erkalten scheidet sich glyzidsaures Kalium aus, das man aus heissem Wasser umkristallisiert.

Zur Darstellung der freien Säure wird die konzentrierte Lösung des Kaliumsalzes mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure versetzt und die Glyzidsäure mit Aether extrahiert. Nach dem Trocknen und Verdunsten des Aethers hinterbleibt die Säure.

Eigenschaften: Stark saure Flüssigkeit, deren Dampf stechend riecht und die Schleimhäute angreift. In allen Verhältnissen mischbar mit Wasser, Aether und Alkohol. Verbindet sich mit Wasser schon bei längerem Stehen der Lösung unter Bildung von Glyzerinsäure.

Aethylidenmilchsäure,



α-Oxypropionsäure, Propanol-2-säure-1.

Zur Darstellung von Milchsäure verfährt man nach Kiliani [2]) folgendermassen.

500 g Rohrzucker werden mit 250 g Wasser und 10 ccm einer Mischung von 3 Teilen Schwefelsäure und 4 Teilen Wasser in einer Stöpselflasche von ca. 2 Liter Inhalt 3 Stunden auf 50° erhitzt. Zu der so erhaltenen, farblosen oder höchstens schwach gelblichen Invertzuckerlösung werden nach dem Erkalten 400 ccm Natronlauge (1 : 1) in Portionen von je 50 ccm gegeben. Die Lauge setzt sich namentlich anfangs in Form einer schleimigen Masse am Boden an, und eine neue

[1]) J. russ. phys. chem. Ges. **13** (1880) 212.

[2]) Ber. **15** (1882) 699.

Portion soll erst zugegeben werden, wenn durch Umschwenken die Mischung völlig homogen geworden ist. Während des Zusatzes der Lauge kühlt man die Flasche zweckmässig mit kaltem Wasser ab. Die Mischung färbt sich bald und bei zu raschem Zusatze der Lauge kann die Wärmeentwicklung so gross werden, dass die Flüssigkeit fast ins Kochen kommt. Die Ausbeute scheint dadurch zwar nicht beeinträchtigt zu werden; doch bilden sich dabei intensiver gefärbte Produkte und das erhaltene Zinksalz ist weniger rein. Schliesslich erwärmt man die Mischung auf 60—70°, bis eine Probe, im kochenden Wasserbade mit Fehlingscher Lösung erwärmt, diese ohne Abscheidung von Kupferoxydul nur noch grün färbt. In die erkaltete Mischung lässt man die berechnete Menge einer verdünnten Schwefelsäure (aus 3 Teilen Schwefelsäure und 4 Teilen Wasser) fliessen, die man durch Titration auf die verwendete Natronlauge eingestellt hat. Sobald die saure Flüssigkeit auf Zimmertemperatur abgekühlt ist, wirft man einen Kristall von Glaubersalz in dieselbe und taucht die Flasche in kaltes Wasser, bis sich an der Wand eine dünne Kristallkruste gebildet hat, welche durch rasches Umschütteln loszulösen ist. Abkühlen und Umschütteln werden fortgesetzt, bis eine weitere Krustenbildung nicht mehr stattfindet. Lässt man hierauf die Mischung noch 12—24 Stunden ruhig stehen, so wird der Inhalt zu einem Kristallkuchen, der von roter Flüssigkeit durchtränkt ist. Dann fügt man unter Umschütteln 93proz. Alkohol hinzu, bis auf weiteren Zusatz kein Niederschlag mehr gebildet wird. Das abgeschiedene Glaubersalz wird abgesaugt und kann mit relativ sehr wenig Alkohol ausgewaschen werden. Die Hälfte der alkoholischen Lösung wird mit Zinkkarbonat im Wasserbade neutralisiert, kochend heiss filtriert und mit der anderen Hälfte vereinigt. Die Kristallisation beginnt in der Regel sofort nach dem Erkalten und ist nach ca. 36 Stunden beendigt.

Das so erhaltene milchsaure Zink kann man durch Absaugen und scharfes Abpressen leicht soweit von der Mutterlauge befreien, dass es nach einmaligem Umkristallisieren rein ist. Das Gewicht der 1. Kristallisation beträgt 30—40% des angewendeten Zuckers. Durch Konzentrieren liefert die Mutterlauge noch eine weitere Portion Zinksalz, welches ebenfalls nach einmaligem Umkristallisieren rein ist. Sollte eine Probe der Mutterlauge dieser zweiten Kristallisation beim Schütteln mit Aether an den letzteren freie Milchsäure abgeben, so kocht man die Hälfte derselben noch einmal mit überschüssigem Zinkkarbonat, und erhält nach der Vereinigung mit der anderen Hälfte noch eine Kristallabscheidung.

Zur Darstellung der freien Säure wird das Zinksalz mittels verdünnter Schwefelsäure zersetzt und mit Aether extrahiert. Nach dem Trocknen und Eindampfen hinterbleibt die Säure als Sirup, der an

einem kühlen Ort unter Abschluss von Feuchtigkeit langsam Kristalle ausscheidet.

Eigenschaften: Farblose Kristalle vom Schmp. 18°. Sdp. 119° (bei 12 mm Druck). Aeusserst hygroskopisch und zerfliesslich. Mischt sich mit Alkohol und Wasser; auch in Aether leicht löslich.

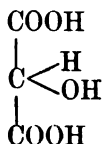
α-Chlorhydrakrylsäure, $HOCH_2 \cdot CClH \cdot COOH$.

2-Chlor-propanol-3-säure-1.

α-Chlormilchsäure erhält man nach Melikoff[1]) durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Akrylsäure. Man verwendet dabei stark verdünnte Lösungen beider Säuren, da sonst unter Kohlensäureentwicklung lebhafte Oxydation stattfindet. Man lässt die Mischung (mit einem kleinen Ueberschuss an unterchloriger Säure) 24 Stunden an einem kühlen, dunkeln Ort stehen, dampft dann auf dem Wasserbade ein und extrahiert den Rückstand mit Aether. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Aethers hinterbleibt die α-Chlormilchsäure.

Eigenschaften: Nicht destillierbarer Sirup. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zersetzt sich von 70° an.

Tartronsäure,



Oxymalonsäure, Propanoldisäure.

I. Aus Nitroweinsäure.

Man erhitzt nach Demolle[2]) in einer auf dem Wasserbade befindlichen Porzellanschale 60 ccm Alkohol (spez. Gew. = 0,925) und fügt nach und nach 20 g Nitroweinsäure hinzu, die erst aus Wasser und dann aus Aether umkristallisiert wurde. Nach beendeter Gasentwicklung presst man die Kristalle ab, löst sie in Wasser, verdampft bei 100°, behandelt mit Aether und kristallisiert aus Wasser um.

II. Aus Trichlormilchsäureester.

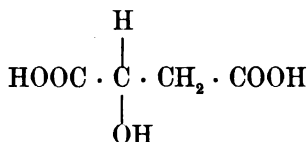
Man trägt nach Pinner in eine auf 60° erwärmte, 10proz. Natronlauge (etwas weniger als 5 Mol. Natronlauge enthaltend) allmählich 1 Mol. Trichlormilchsäureester ein, lässt kurze Zeit stehen, säuert dann mit

[1]) Ber. 12 (1879) 2227.
[2]) Ann. 416 (1918) 233.

Essigsäure an und fällt die noch warme Lösung mit Bariumchlorid. Nach dem Erkalten filtriert man den Niederschlag ab, wäscht ihn mit kaltem Wasser und zerlegt ihn mit der theoretischen Menge Schwefelsäure. Die Lösung wird vorsichtig bei 40° verdunstet und der Rückstand mit Aether ausgezogen.

Eigenschaften: Prismatische Kristalle. Die Säure kristallisiert mit einem $^1/_2$ Mol. Wasser und ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, schwer löslich in Aether. Nach A. Prüsse liegt ihr Schmp. bei 156 bis 158°.

l-Aepfelsäure,



Gewöhnliche Aepfelsäure, Butanoldisäure.

Aepfelsäure lässt sich nach folgender Vorschrift von Liebig [1]) erhalten:

Der ausgepresste, aufgekochte und filtrierte Saft unreifer [2]) Vogelbeeren wird in einem kupfernen Kessel mit möglichst fein verteilter Kalkmilch versetzt, jedoch stets nur mit so viel, dass die Flüssigkeit noch schwach saure Reaktion zeigt. Man erhält mehrere Stunden lang im Sieden, wobei sich mit den Wasserdämpfen die Augen stark reizende aromatische Dämpfe entwickeln. Während des Siedens schlägt sich fast weisser neutraler äpfelsaurer Kalk als ein sandiges Pulver nieder; er wird sogleich mit einem kupfernen Löffel herausgenommen. Bildet sich bei fortgesetztem Sieden kein weiterer Niederschlag, so lässt man erkalten, wobei sich noch eine kleine Menge der Verbindung absetzt.

Der so erhaltene äpfelsaure Kalk wird mit kaltem Wasser vollkommen ausgewaschen und dann in erwärmte, sehr verdünnte Salpetersäure (1 Teil Säure + 10 Teile Wasser) eingetragen, solange diese davon noch etwas zu lösen vermag, worauf das Ganze filtriert und zum Erkalten hingestellt wird. Es kristallisiert dann saurer äpfelsaurer Kalk, der durch Umkristallisieren aus heissem Wasser noch gereinigt wird. Aus diesem Salz wird nun durch Fällen mit Bleiazetat das Bleisalz dargestellt, welches, nach vollkommenem Auswaschen mit kaltem Wasser, in Wasser verteilt und zuerst in der Kälte, zuletzt in der Wärme mittels Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Die Aepfelsäurelösung wird dann vom

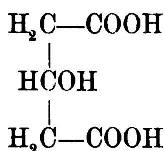
[1]) Ann. **38** (1841) 259.

[2]) Reife Vogelbeeren enthalten keine Aepfelsäure.

Bleisulfid abfiltriert und anfangs über freiem Feuer, nachher im Wasserbade bis zur Konsistenz eines Sirups eingedampft, der sich nach längerem Stehen in eine feste, kristallinische Masse verwandelt, welche reine Aepfelsäure darstellt.

Eigenschaften: Farblose Kristalle vom Schmp. 100°. Zerfliesslich; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Linksdrehend; für die Lösung in Azeton ist, bei c : 13,3 $[\alpha]_D$: — 5,17°. Für die Lösung in Methylalkohol ist, bei c : 30, $[\alpha]_D$: — 2,78°. Beim Erhitzen auf 100° tritt Schmelzen und Bildung von Anhydro-l-Aepfelsäure ein.

β-Oxyglutarsäure,



Pentanol-3-disäure.

Nach Pechmann und Jenisch[1]) werden 100 g rohe, ca. 75proz. Azetondikarbonsäure (über die Gehaltsbestimmung siehe dort) mit einer Lösung von 180 g Soda in 1200 ccm Wasser neutralisiert und in die Lösung unter Umrühren, Einleiten von Kohlensäure und Kühlung mit Eiswasser allmählich 400 g 10proz. Natriumamalgam in kleinen Stücken eingetragen. Nach 2 Tagen ist die Reduktion beendet; eine Probe der Lösung gibt nach dem Ansäuern und Extrahieren mit Aether keine Eisenchloridreaktion mehr. Man übersättigt nun mit etwa 175 ccm konzentrierter Salzsäure, dampft auf dem Wasserbade zur Trockene ein und erschöpft den Rückstand mit Alkohol. Nach dem Abdestillieren des Alkohols erhält man 80 g eines braunen Sirups, der manchmal (nicht immer) erstarrt. Man löst ihn in 1 Liter Wasser und kocht in einer Schale unter Ersatz des verdampfenden Wassers zwei Stunden lang bei starker Flamme mit einer Lösung von 120 g Kupferazetat in 600 ccm heissem Wasser. Dabei scheidet sich allmählich β-oxyglutarsaures Kupfer als blauer kristallinischer Niederschlag ab. Das Salz wird abgesaugt und die Mutterlauge noch einige Stunden gekocht, wobei sich noch weiteres Kupfersalz abzuscheiden pflegt.

Das Salz wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat vom Schwefelkupfer auf dem Wasserbade eingedampft: es hinterbleibt ein farbloser Sirup, der allmählich kristallinisch erstarrt.

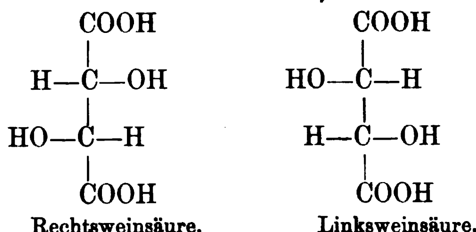
Die Ausbeute beträgt 50 g.

---

[1]) Ber. **24** (1891) 3250.

Eigenschaften: Kristallisiert aus der wässerigen Lösung langsam in Form sternförmig gruppierter Nadeln, die bei 95 ⁰ schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in den gebräuchlichen anderen Lösungsmitteln. Spaltet bei der Destillation im Vakuum Wasser ab und liefert Glutakonsäure.

Weinsäuren,



I. Rechtsweinsäure.

Gewöhnliche Weinsäure; Acidum tartaricum; d-Weinsäure; Butandiol-2-3-disäure.

Die gewöhnliche Weinsäure ist ein technisches Produkt.

Eigenschaften: Die Rechtsweinsäure kristallisiert in monoklinen Säulen, die bei 168—170 ⁰ schmelzen. Spez. Gew. 1,7598 (bei 20 ⁰).

100 Teile Wasser lösen bei:

0 ⁰	115,04 Teile	35 ⁰	165,72 Teile	70 ⁰	243,66 Teile
5 ⁰	120,0 „	40 ⁰	176,0 „	75 ⁰	258,05 „
10 ⁰	125,72 „	45 ⁰	185,06 „	80 ⁰	273,33 „
15 ⁰	132,20 „	50 ⁰	195,0 „	85 ⁰	289,50 „
20 ⁰	139,44 „	55 ⁰	205,83 „	90 ⁰	306,56 „
25 ⁰	147,44 „	60 ⁰	217,55 „	95 ⁰	324,51 „
30 ⁰	156,20 „	65 ⁰	230,16 „	100 ⁰	343,35 „

Spezifische Gewichte verschieden konzentrierter Weinsäurelösungen (bei 15 ⁰):

% Gehalt:	3,31	5,015	8,78	12,08	13,5	15,18
Spez. Gew.:	1,01525	1,02329	1,04121	1,05724	1,06432	1,07274

1 Teil Weinsäure löst sich in 2,06 Teilen 80proz. Alkohols. 100 Teile einer gesättigten Aetherlösung enthalten bei 15 ⁰ 0,393 Teile; eine Lösung in Alkohol von 90% 29,146 Teile; in absolutem Alkohol 20,385 Teile.

Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ der wässerigen Weinsäurelösungen.

% Weinsäure	10 ⁰	15 ⁰	20 ⁰	25 ⁰	30 ⁰
50	5,93	6,67	7,38	8,03	8,64
40	7,58	8,26	8,91	9,51	10,07
30	9,22	9,85	10,45	10,99	11,50
20	10,87	11,44	11,98	12,47	12,93

Prüfung[1]).

Aschengehalt. 0,5 g Weinsäure werden im Platintiegel verglüht. Es darf nicht mehr als 0,0005 g Asche (weiss oder grau) zurückbleiben.

Schwermetalle. Eine 10proz. Lösung wird mit Ammoniak nahezu neutralisiert. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff darf keine Braunfärbung oder Grünfärbung und kein Niederschlag entstehen.

Kalzium. 10 ccm 10proz. Lösung werden mit einigen Tropfen Ammoniumoxalatlösung versetzt. Es darf kein Niederschlag und keine weisse Trübung entstehen.

Schwefelsäure. 10 ccm einer 10proz. Lösung werden mit einigen Tropfen Bariumnitratlösung versetzt. Ein etwa entstehender Niederschlag muss auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure verschwinden.

Traubensäure, Oxalsäure. 10 g einer 10proz. Weinsäurelösung werden mit 2,1 g offizineller Ammoniaklösung (= 10proz.) versetzt und mit dem gleichen Volumen Gipswasser gemischt. Ein weisser Niederschlag zeigt Traubensäure oder Oxalsäure an. (Die Flüssigkeit muss bei der Prüfung noch schwach sauer reagieren.) Oxalsäure kann nur zufällig als Verunreinigung vorhanden sein.

II. Linksweinsäure.

l-Weinsäure; Antiweinsäure.

Linksweinsäure wird nach Marckwald[2]) am bequemsten in folgender Weise erhalten: Man trägt in eine siedende wässerige Lösung von Traubensäure die Hälfte des zur Bildung des sauren Salzes erforderlichen Cinchonins portionsweise ein und fügt so viel Wasser hinzu, als zur Bildung einer klaren Lösung nötig ist. Beim Erkalten kristallisiert reines l-weinsaures Cinchonin aus, das nach eintägigem Stehen abfiltriert wird. Die Ausbeute beträgt etwa $^2/_3$ der Theorie.

Zur Darstellung der freien Säure führt man das Cinchoninsalz in das Bleisalz über und zersetzt dasselbe mit Schwefelwasserstoff.

Eigenschaften: Kristallisiert ganz wie Rechtsweinsäure, doch erscheinen die Kristalle der beiden Säuren wie Spiegelbilder zu einander. Die Linksweinsäure besitzt auch sonst alle Eigenschaften der Rechtssäure (Löslichkeit usw.); ihre Lösung dreht die Polarisationsebene des Lichtes genau soviel nach links, als die gleichstarke Lösung der Rechtsweinsäure nach rechts dreht.

---

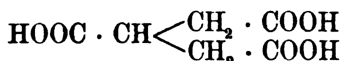
[1]) Kommentar z. Deutsch. Arzneibuch.

[2]) Ber. 29 (1896) 42.

100 g grob gepulverter Milchzucker werden mit 1200 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,15 in einer Porzellanschale im Wasserbade auf 1 Vol. von 150—200 ccm eingedampft, wobei die Masse dicklich wird. Nach dem Erkalten fügt man 200 ccm Wasser hinzu, filtriert nach einigen Tagen die Schleimsäure ab und wäscht sie mit 500 ccm Wasser aus. Man erhält so gegen 40 g fast reine Schleimsäure.

Eigenschaften: Farbloses Kristallpulver, das unscharf bei 224° schmilzt. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser; unlöslich in Alkohol.

Tricarballylsäure,

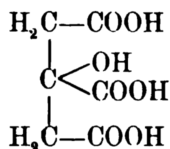


Methylsäure-3-Pentandisäure 1,5.

Zur Darstellung von Trikarballylsäure wird nach Emery [1]) Akonitsäure in Portionen von 30 g in 100 ccm Wasser gelöst und allmählich bis zur alkalischen Reaktion mit 2proz. Natriumamalgam versetzt. Hierauf fügt man noch in einer Portion 150 g Natriumamalgam hinzu und erwärmt drei Tage lang auf dem Wasserbade; während dieser Zeit werden noch 150 g Amalgam in kleinen Mengen eingetragen. Sobald die Masse beginnt dickflüssig zu werden, fügt man etwas Wasser hinzu. Nachdem die Wasserstoffentwicklung nachgelassen hat, wird die dicke alkalische Flüssigkeit vom Quecksilber getrennt, mit konzentrierter Salzsäure versetzt und auf dem Sandbade zur Trockene eingedampft. Der weisse Rückstand wird fein gepulvert und mehrmals mit Aether ausgezogen. Beim Abdestillieren erhält man die Trikarballylsäure in Form weisser Kriställchen vom Schmp. 155—157°; sie kann durch Umkristallisieren noch gereinigt werden.

Eigenschaften: Rhombische Kristalle vom Schmp. 166 bis 167°. Leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether. 100 Teile Wasser lösen bei 14° 40,52 Teile Säure. Sublimiert zum Teil unzersetzt.

Zitronensäure,



Acidum citricum; Methylsäure-3-Pentanol-3-disäure.

Zitronensäure ist ein Handelsartikel, dessen Darstellung im Laboratorium nicht lohnend wäre.

---

[1]) Ber. 22 (1889) 2920.

Eigenschaften: Aus kalter Lösung kristallisiert Zitronensäure mit 1 Mol. Kristallwasser in Form rhombischer Prismen. Aus der gesättigten siedenden Lösung wird die Verbindung ohne Kristallwasser erhalten. Löslich in $^3/_4$ Teilen kaltem Wasser. 100 Teile Alkohol (80proz.) lösen bei 15 ° 87 Teile Säure, 100 Teile absoluter Alkohol lösen 75,90 Teile, 100 Teile Aether lösen 2,26 Teile wasserfreier Zitronensäure.

Spezifische Gewichte verschieden konzentrierter Lösungen (bei 15 °):

Prozentgehalt:	Spez. Gew.:
10	1,0392
20	1,0805
30	1,1244
40	1,1709
50	1,2204
60	1,2738
66,1	1,3076

Bei 175 ° geht die Säure unter Wasserverlust in Akonitsäure über. Bei der trockenen Destillation zerfällt sie in Kohlendioxyd, Azeton, Zitrakonsäure und Itakonsäure.

Prüfung.

Oxalsäure und Weinsäure[1]). Wird 1 g Zitronensäure in 2 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit 10 Tropfen Kaliumazetatlösung (1 : 2) und 5 ccm Alkohol versetzt, so darf eine Trübung nicht eintreten. Auch dürfen sich nach 2 Stunden kristallinische Abscheidungen nicht zeigen.

Weinsäure und Zucker. Eine Mischung von 1 g Zitronensäure und 10 ccm Schwefelsäure, welche in einem mit Schwefelsäure gespülten Porzellanmörser bereitet worden ist, darf sich höchstens schwach gelb, aber nicht braun färben, wenn sie in einem Reagenzglase 1 Stunde lang im siedenden Wasserbade erwärmt wird.

Schwefelsäure. 20 ccm der wässerigen Lösung (1 : 10) sollen durch Bariumchloridlösung nicht verändert werden.

Kalk. 20 ccm der wässerigen Lösung (1 : 10) sollen durch Ammoniumoxalatlösung nicht verändert werden.

Blei[2]). Versetzt man die Lösung von 5 g Zitronensäure in 10 ccm Wasser mit 12 ccm Ammoniaklösung (0,96), so darf nach Zusatz von frischem, gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser Dunkelfärbung nicht eintreten.

---

[1]) Ueber Prüfung der Zitronensäure auf Weinsäure siehe Mercks Reagenzien-Verzeichnis, S. 170.

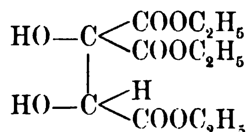
[2]) Ueber Prüfung von Zitronensäure auf Bleiverbindungen s. auch Zeitschrift für analytische Chemie 1893, S. 465.

Nicht flüchtige Verunreinigungen. 1 g Zitronensäure darf nach dem Glühen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Quantitative Bestimmung. Wird 1 g Zitronensäure in 30 ccm Wasser gelöst und unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator mit Normal-Kalilauge titriert, so sollen bis zum Eintritt der Rotfärbung nicht weniger als 14,2 ccm Normal-Kalilauge erforderlich sein

1 ccm Normal-Kalilauge = 0,07002 g Zitronensäure.

Desoxalsäuretriäthylester,



Desoxalsäureester wird durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxalester erhalten, und zwar verwendet man nach Steyrer und Seng[1]) am zweckmässigsten soviel $1^1/_2$proz. Natriumamalgam, dass auf 3 Mol. Oxalester 5 Atome Natrium treffen. Um den Oxalester mit dem Natriumamalgam in innige Berührung zu bringen, ist es nötig, das Gemenge kräftig durchzuschütteln, bis eine scheinbar homogene graue Masse entsteht. Nach 3—4 Minuten ist dies erreicht, und nun lässt man die Schüttelflasche unter fliessendem Wasser von 10° zur Vermeidung von Erwärmung $^1/_4$ Stunde stehen. Nach dieser Zeit ist die Masse zähflüssig und wird in kurzer Zeit bei fortgesetztem Schütteln salbenartig und so zähe, dass durch weiteres Schütteln keine innigere Mengung erzielt werden kann. Man lässt nun noch unter Kühlung auf 10—15° weiterhin 1 bis $1^1/_4$ Stunden stehen. Die Masse wird jetzt fest und sehr zähe. Sie wird alsdann mit dem 3- bis 4fachen Volumen feuchten Aethers überschichtet und in demselben durch Umrühren mit einem Glasstab verteilt. Während man die Masse absetzen lässt, darf der Stöpsel der Schüttelflasche nicht geschlossen werden; der trübe, ätherische Auszug wird in einen Scheidetrichter abgegossen, der Rückstand noch zweimal mit Aether extrahiert.

Nachdem die letzte Aetherschicht abgegossen, versetzt man den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure (49 g H_2SO_4 in 1 Liter). Es scheidet sich eine zähe, schmierige, graue Masse aus, während eine schmale Aetherschicht sich klar absetzt; dieselbe wird mit den früheren ätherischen Auszügen vereinigt und die Gesamtmenge mit verdünnter Schwefelsäure in immer neuen kleinen Portionen sukzessive so lange versetzt, als sich schmierige Massen abscheiden und die Schwefelsäure sich noch gelb färbt.

---

[1]) Monatsh. **19** (1896) 614.

Die ätherische Lösung wird dann von suspendierten Wasser- und Quecksilberteilchen durch Filtration befreit und durch 24stündiges Stehen über Chlorkalzium getrocknet. Dann destilliert man die Hauptmenge des Aethers und lässt den Rest verdunsten. Es hinterbleibt ein hellgelb gefärbter Sirup, der im Laufe mehrer Tage vollständig erstarrt unter Bildung von Kristallen des Desoxalesters.

Ausbeute: Aus 80 g Oxalester bis zu 6 g Desoxalester.

Zur Reinigung kristallisiert man aus einem Gemenge gleicher Teile Alkohol und Aether um.

Eigenschaften: Farblose Kristalle vom Schmp. 78° (korr.). Löslich in Wasser zu einer vollkommen neutralen Flüssigkeit, die aber nach längerem Stehen in der Kälte, schneller beim Erhitzen, infolge Zersetzung sauer reagiert. Löslich in Alkohol, Aether, Benzol.

Brenztraubensäure, $H_3C \cdot CO \cdot COOH$.

Propanonsäure.

Für die Darstellung von Brenztraubensäure gibt H. Erdmann[1]) folgende Vorschrift:

Man mischt 150 g Weinsäure mit 300 g grob gepulvertem käuflichen Kaliumbisulfat[2]), füllt die Mischung in eine geräumige Retorte von etwa 2 Liter Inhalt und erhitzt im Oelbade bis auf 220°. Die Masse schmilzt, bläht sich auf und nimmt bald eine tiefbraune bis schwarze Farbe an. Unter lebhafter Entwicklung stark riechender Gase — weshalb es angezeigt ist, die Destillation unter einem Abzuge vorzunehmen — destilliert eine gelbrot gefärbte, stark saure Flüssigkeit in die Vorlage über. Die Destillation wird unterbrochen, sobald sich im Hals der Retorte keine Oeltropfen mehr zeigen. Als Destillationsrückstand hinterbleibt Kaliumsulfat und eine kohlige Masse. Das Destillat unterwirft man der fraktionierten Destillation, wobei man den zwischen 140 und 180° übergehenden Anteil für sich auffängt und noch einmal destilliert. Das nun bei 150—170° Uebergehende unterwirft man noch einer abermaligen Fraktionierung, worauf man den bei 165—170° übergehenden Anteil als annähernd reine Säure erhält. Das Produkt enthält allerdings noch Spuren von Wasser und riecht schwach nach schwefliger Säure.

Ausbeute 45 g.

Eigenschaften: Farblose nach Essigsäure riechende Flüssigkeit vom Sdp. 165—170° (unter geringer Zersetzung). Spez. Gew. 1,288 (bei 18°). Mischbar mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen. Reduziert ammoniakalische Silberlösung unter Bildung eines Silberspiegels.

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

[2]) Das käufliche Kaliumbisulfat besteht grösstenteils aus Kaliumpyrosulfat.

Formylessigester, $HOCH = CH \cdot COOC_2H_5$.

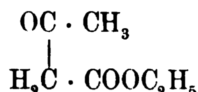
Propenolsäureäthylester; β-Oxyakrylsäureester.

Nach einer Methode von Wislicenus [1]) und von Pechmann [2]) übergiesst man in einem Kolben 23 g fein zerschnittenes Natrium mit 300 g absolutem Aether und lässt dazu ein Gemisch von 75 g Ameisensäureäthylester mit 90 g Essigsäureäthylester langsam zutropfen. Es entwickelt sich Wasserstoff und es scheidet sich eine gelbe Masse, ein Gemisch von Natriumverbindungen verschiedener Ester, aus. Nach 48stündigem Stehen in der Kälte saugt man das ausgeschiedene Produkt über Flanell und Papier ab, trocknet es auf Tontellern und laugt es nach dem Zerreiben mit Aether aus.

Um die auf diese Weise rein dargestellte Natriumverbindung des Formylessigesters in den freien Ester überzuführen, löst man in Wasser, überschichtet die klare wässerige Lösung mit Aether und säuert unter fortwährendem Umschütteln mit verdünnter Schwefelsäure an. Man trennt die ätherische Lösung im Scheidetrichter vom Wasser, trocknet mit Chlorkalzium und destilliert den Aether bei niederer Temperatur ab. Es hinterbleibt β-Oxyakrylsäureester.

Eigenschaften: β-Oxyakrylsäureester bildet ein farbloses Oel, welches beim Aufbewahren sowie beim Destillieren im Vakuum in Trimesinsäureester (Schmp. 103°) übergeht. Der frisch dargestellte Ester ist löslich in Alkalien und Alkalikarbonaten; seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt. Beim Schütteln mit Kupferazetatlösung und vorsichtigem Zusatz weniger Tropfen Ammoniak entsteht ein kristallinisches Kupfersalz, welches aus verdünntem Alkohol in glänzenden Nadeln, aus Benzol in Blättchen von gelbgrüner Farbe kristallisiert, welche bei 168° schmelzen.

Azetessigsäureäthylester,



Butanon-3-säure-1-äthylester.

Für die Darstellung von Azetessigester gibt Henle [3]) folgende Ausführungsform einer von Wislicenus und Conrad [4]) ausgearbeiteten Methode an:

Man schüttelt 400 g käuflichen Essigester mit Sodalösung bis zur neutralen Reaktion (Lackmuspapier mit verdünntem Alkohol befeuch-

[1]) Ber. **20** (1887) 2931.
[2]) Ber. **25** (1892) 1049.
[3]) Anleitung f. d. org.-präp. Prakt. Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1909.
[4]) Ann. **186** (1877) 161, 214.

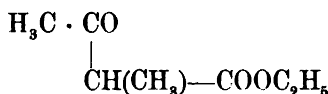
ten!), dann mit 50proz. wässeriger Chlorkalziumlösung zur Entfernung des Alkohols, trocknet mindestens 1 Tag lang über Chlorkalzium unter zeitweisem Schütteln, filtriert und destilliert (Sdp. 78°).

Zu 250 g so gereinigtem Essigester gibt man in einem Literkolben mit langem, schräg gestelltem Rückflusskühler auf einmal 25 g frisch gepresstes Natriumband.

Nach einigen Minuten, bei unreinem Ester sofort, beginnt Wasserstoffentwicklung unter freiwilliger Erwärmung. Man erhält auf dem Wasserbade in gelindem Sieden, bis alles Natrium verbraucht ist, was etwa 2—3 Stunden währt. Zur warmen Lösung giesst man durch den Kühler ca. 160 ccm 50proz. Essigsäure, bis zur sauren Reaktion, wobei eine Ausscheidung durch Schütteln zerteilt wird. Dann schüttelt man im Scheidetrichter mit 400 ccm gesättigter Kochsalzlösung, ev. auch etwas Wasser, bis zur klaren Lösung. Die (obere) Essigester-Schicht wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen, durch Destillation über russender Flamme (bis 95°) vom Essigester befreit und dann aus dem Oelbade mit ganz kleinem Wasserkühler im Vakuum fraktioniert. Als Vorlauf gehen Wasser, Essigsäure und Essigester über. Als Kolbenrückstand bleibt Dehydrazetsäure. Ausbeute 70 g.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 181° bei Atmosphärendruck, 74° bei 15 mm Druck. Spez. Gew. 1,0375 bei 8°. Färbt sich mit Eisenchlorid violett. Zerfällt bei längerem Kochen in Dehydrazetsäure, Methan, Azeton und Kohlensäure.

Methylazetessigsäureäthylester,



$H_3C \cdot CO$ | $CH(CH_3)—COOC_2H_5$

2 Methyl-butanon (3) säure-1-äthylester.

Zur Darstellung von Methylazetessigester löst man nach H. Erdmann[1]) 23 g fein geschnittenes, metallisches Natrium in 300 ccm käuflichem absoluten Alkohol auf, löst in dem abgekühlten Aethylat 130 g Azetessigester auf und gibt 142 g Jodmethyl zu. Nach 2—3stündigem Kochen am Rückflusskühler auf dem Wasserbade ist die Reaktion beendet und die Mischung reagiert neutral. Man destilliert nun den Alkohol möglichst weit ab, versetzt den Rückstand mit so viel kaltem Wasser, dass alles Jodnatrium gelöst ist, hebt die auf der wässerigen Flüssigkeit schwimmende Oelschicht ab, trocknet mit wasserfreiem Natriumsulfat und rektifiziert.

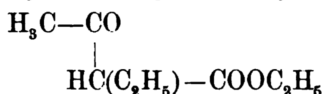
---

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

Durch Ausschütteln der wässerigen Flüssigkeit mit Aether gewinnt man noch etwas Ester.

Eigenschaften: Farblose, bei 186,8° (korr.) siedende Flüssigkeit, die bei 6° das spez. Gew. 1,009 besitzt. Eine wässerige Lösung des Esters färbt sich mit Eisenchloridlösung tiefblau.

Aethylazetessigsäureäthylester,



2-Aethyl-butanon-3-säure-1-äthylester.

Man löst nach H. Erdmann[1]) 23 g metallisches Natrium in 300 ccm käuflichem absolutem Alkohol, kühlt die Lösung ab, fügt 130 g Azetessigester und gleich danach 156 g Jodäthyl hinzu und kocht auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Nach 2—3stündigem Kochen, wenn ein Tropfen der Lösung auch auf Zusatz von Wasser auf Lackmuspapier nicht mehr alkalisch reagiert, destilliert man den Alkohol auf dem Wasserbade möglichst ab und fügt zu dem Rückstand 300 ccm Wasser. Das Jodnatrium löst sich darin auf, und der Ester scheidet sich als ölige Schicht ab. Man trennt im Scheidetrichter, entzieht der wässerigen Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Aether etwas gelösten Ester, trocknet den Ester und die ätherischen Auszüge mit Natriumsulfat und rektifiziert. Der bei 190—196° übergehende Anteil ist reiner Ester.

Ausbeute 114 g reiner Ester.

Eigenschaften: Farblose, bei 195—196° (korr. 198°) siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,9834 (bei 16°). Fast unlöslich in Wasser. Liefert mit Eisenchloridlösung eine blaue Färbung.

Lävulinsäure, $H_3C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$.

Azetylpropionsäure, Pentanon-4-säure-1.

Man beschickt nach Rischbieth[2]) eine geräumige Schale mit 3 Liter Salzsäure vom spez. Gew. 1,1 und trägt, während man auf dem Wasserbade erwärmt, unter Umrühren 3 kg gepulverte Kartoffelstärke ein. Sobald die Stärke zu einem dünnen Sirup gelöst ist, giesst man die Lösung in einen geräumigen Kolben, versieht denselben mit einem Steigrohr und erhitzt ihn etwa 20 Stunden lang im stark kochenden Wasserbade. Nach dem Erkalten wird filtriert, die auf dem Filter hinterbleibenden humusartigen Substanzen werden stark abgepresst und die Flüssigkeiten zusammen in einen starkwandigen Kolben gegeben. Man

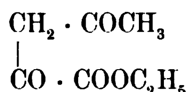
[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

[2]) Ber. **20** (1887) 1773.

verbindet den Kolben direkt mit einer Wasserstrahlpumpe und erhitzt im Wasserbade; nach Verlauf einiger Stunden ist Wasser, Salzsäure und Ameisensäure abdestilliert und man erhält als Rückstand einen braunen Sirup, den man in einen geräumigen Fraktionierkolben bringt, um im Oelbade im Vakuum die Lävulinsäure abzudestillieren. Die Säure geht, sehr wenig gefärbt, fast völlig von 157—160° über und erstarrt leicht in einer Kältemischung. Die Ausbeute an kristallisierbarer Säure beträgt 390 g. Zur völligen Reinigung lässt man die Säure bei Winterkälte in einer Flasche mit eingeschliffenem Glasstopfen langsam kristallisieren, giesst die bräunliche Mutterlauge von den grossen Kristallen ab und schmilzt die kristallisierte Säure an einem warmen Orte im lose verschlossenen Gefässe. Ueberlässt man die Säure nun bei Zimmertemperatur der Kristallisation, so bleibt wieder eine kleine Menge flüssig. Lässt man das Gefäss nur kurze Zeit umgekehrt stehen, so tropft der weniger reine, flüssige Anteil ab und die Säure hinterbleibt in schönen, weissen, grossen Kristallen. Die flüssig gebliebenen Anteile können durch erneutes Fraktionieren ebenfalls im kristallisierten Zustand erhalten werden.

Eigenschaften: Farblose, blätterige Kristalle, die bei 32,5 bis 33° schmelzen. Die Säure siedet unter Atmosphärendruck bei 245 bis 246°, unter 15 mm Druck bei 148 bis 149°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Azetonoxalsäureäthylester,



$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot COCH_3 \\ | \\ CO \cdot COOC_2H_5 \end{array}$$

Azetbrenztraubensäureester, Pentandion-2-4-säure-1-äthylester.

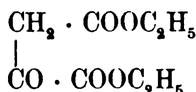
Zur Darstellung von Azetonoxalester lässt man nach Claisen und Stylos[1]) ein Gemisch molekularer Mengen Azeton und Oxalester tropfenweise zu einer mit Eis gekühlten Lösung von Natrium (1 Atom) in 20 Gewichtsteilen Alkohol zufliessen. Die Reaktion erfolgt sehr rasch und nach kurzer Zeit ist das Ganze zu einer schwefelgelben kristallinischen Masse erstarrt, die im wesentlichen aus dem Natriumsalz des Azetonoxalesters besteht. Aus diesem Salz kann durch Zusatz von verdünnten Mineralsäuren leicht der Aether selbst abgeschieden werden. Die Ausbeute ist sehr gut. Durch Destillation wird der Ester gereinigt.

Eigenschaften: Wasserhelle Flüssigkeit, welche bei 213 bis 215° unter Atmosphärendruck, bei 134—135° unter 40—41 mm Druck

[1]) Ber. 20 (1887) 2188.

siedet. Spez. Gew. 1,124 (bei 21°). Erstarrt beim Abkühlen mit Eiswasser zu einer bei 18° wieder schmelzenden kristallinischen Masse. Gibt mit Eisenchlorid eine tief dunkelrote Färbung.

Oxalessigsäurediäthylester,



Butanondisäurediäthylester.

Zur Darstellung von Oxalessigsäurediäthylester verfährt man nach W. Wislicenus[1]) in folgender Weise:

Man löst 135 ccm Oxalester in einem Kolben in 800 ccm Aether welcher über Natrium getrocknet ist. Zu der Lösung fügt man 23 g Natrium in Form von feinem Draht, wobei keine Reaktion eintritt. Zu dem Gemisch lässt man 110 ccm reinen Essigester in einigen Portionen zufliessen, indem man eine zu starke Erwärmung über den Siedepunkt des Aethers hinaus vermeidet. Das Natrium geht unter Wasserstoffentwicklung allmählich in Lösung, und die gewöhnlich ziemlich dunkel gefärbte Flüssigkeit erstarrt nach mehreren Stunden zu einem gelblichen Kristallbrei, welcher nach dem Absaugen mit Aether gewaschen wird. Man erhält so die Natriumverbindung des Oxalessigesters in fast reinem Zustand als dicke weisse Masse.

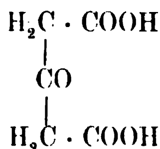
Zur Darstellung des freien Esters übergiesst man 50 g der Natriumverbindung in einem Kolben mit 100 ccm Wasser und mit Aether, und versetzt unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure. Dabei löst sich die Natriumverbindung unter Abscheidung des öligen Esters, welcher beim Schütteln in den Aether übergeht. Die abgehobene Aetherschicht wird mit so viel Sodalösung gewaschen. dass die Reaktion nur noch schwach sauer ist, und dann durch Filtration durch trockene Filter von suspendiertem Wasser möglichst befreit. Man verdampft den Aether durch gelindes Erwärmen und unterwirft den Rückstand der Vakuumdestillation (bei möglichst niederem Druck); dabei hinterbleibt ein harziger Rückstand, der aber, wenn die Operation gelungen ist, nur unbedeutend ist. Aus dem Destillat lässt sich durch nochmalige Vakuumdestillation analysenreiner Oxalessigester gewinnen.

Eigenschaften: Farbloses. etwas dickflüssiges Oel von wenig auffallendem Geruch. Siedet unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt; Sdp. bei 24 mm Druck: 131—132°. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether.

---

[1]) Ann. **246** (1888) 315.

Azetondikarbonsäure,



Pentanon-3-disäure.

Nach R. Willstätter und A. Pfannenstiel[1]) wird 1 kg gepulverte Zitronensäure in einem emaillierten Topf von 12 Liter Inhalt in 4 kg rauchende Schwefelsäure von etwa 20% Anhydridgehalt eingetragen, unter gutem Rühren und unter Kühlung, auf die namentlich anfangs sorgfältig zu achten ist. Mit Chlorkalzium-Kältemischung erreicht man in der Masse leicht — 10° und kann das erste Drittel der Zitronensäure in 15—20 Minuten zugeben, ohne 0° zu überschreiten. Dann darf das Eintragen so beschleunigt werden, dass die Temperatur auf + 10 und gegen Ende auf 20° steigt. Wenn $^4/_5$ der Säure zugesetzt sind, entsteht starker feinblasiger Schaum. In diesem Augenblick, von dem an die Temperatur zu fallen beginnt, wird der ganze Rest der Säure zugefügt. Sobald der Schaum sinkt, erwärmt man 40—45 Minuten auf 30° und rührt bis zum Ende der Gasentwicklung. Nun wird die Masse wieder stark abgekühlt und mit 2,4 kg fein gemahlenem Eis versetzt, wobei die Temperatur nie 40° übersteigen darf.

Die Ausbeute beträgt 600—660 g. Das Rohprodukt wird leicht von Schwefelsäure befreit, wenn man es bei gewöhnlicher Temperatur mit dem gleichen Gewichte Essigester einige Zeit schüttelt und nach dem Abpressen auf der Nutsche mit Essigester 2—3mal nachwäscht. Die gereinigte Säure schmilzt bei 138°, die Ausbeute vermindert sich dadurch auf 400—460 g (58—66% der Theorie).

Eigenschaften: Weisse Nadeln, die je nach dem mehr oder weniger absoluten Reinheitsgrad nach Pechmann bei etwa 135° unter Zerfall (in Kohlensäure und Azeton) schmelzen. Derselbe Zerfall erfolgt beim Kochen der Lösung. Leicht löslich in Wasser und in Alkohol, weniger leicht in Essigester und noch weniger in Aether; nahezu unlöslich in Chloroform, Benzol und Ligroin. Die wässerige Lösung wird mit Eisenchlorid violett. Nach R. Willstätter und A. Pfannenstiel schmilzt die reine Säure bei 138° und wird von Anilin katalytisch unter quantitativer Bildung von Azeton zersetzt.

Sie Säure ist nach Pechmann in einem offenen Gefäss im Schwefelsäureexsikkator zweckmäßig aufzubewahren.

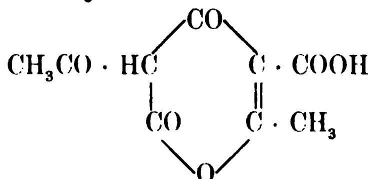
[1]) Ann. **422** (1921) 5; s. auch Ann. **261** (1891) 155 und D. E. Jordan, J. chem. Soc. **75** (1899) 809.

Azetondikarbonsäureanhydrid, $C_5H_4O_4$.

Schwefelsäurefreie Azetondikarbonsäure (65 g) wird nach R. Willstätter und A. Pfannenstiel[1]) mit dem doppelten Gewichte Essigsäureanhydrid 1 Stunde lang geschüttelt. Unter schwacher Erwärmung verwandelt sich die Säure in glasglänzende Prismen, die auf der Nutsche mit Benzol gewaschen werden (45 g). Das Anhydrid lässt sich aus mässig warmem Eisessig unverändert umkristallisieren. Aus den Mutterlaugen des Anhydrides kristallisiert auf Zusatz von Benzol in borsäureähnlichen glänzenden Schuppen vom Schmp. 102° ein gemischtes Anhydrid von der Formel: $CH_3CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$. Es zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in Kohlendioxyd, Essigsäure und Azeton, beim Kochen mit Alkohol in Azetessigester, Essigester und Kohlensäure.

Eigenschaften: Das Anhydrid schmilzt bei 138—140° unter Zersetzung und wird dabei orangegelb.

Dehydrazetkarbonsäure.



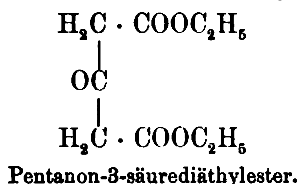
Nach v. Pechmann und F. Neger[2]) wird zweckmässig rohe, gut gepresste Azetondikarbonsäure in Portionen von höchstens 40 g mit der $2^1/_2$—3fachen Menge reinem Essigsäureanhydrid übergossen. Gute Kühlung mit Eiswasser ist notwendig, weil sonst die Mischung zuweilen ins Kochen gerät und in diesem Falle die Ausbeute sehr schlecht wird. Nachdem sich die Azetondikarbonsäure grösstenteils aufgelöst hat, was nach 5—10 Minuten der Fall ist, wird auf dem Wasserbade erwärmt. Die Reaktion ist als beendet anzusehen, wenn eine am Glasstab herausgenommene Probe sofort kristallinisch erstarrt. Dann lässt man erkalten, gibt Wasser zu, und saugt nach einiger Zeit den inzwischen entstandenen Kristallbrei ab. Ausbeute je nach dem Prozentgehalt der rohen Azetondikarbonsäure an reiner Säure 50—75% des Ausgangsmaterials. Zur Reinigung löst man die rohe Säure in Soda auf, filtriert und fällt mit verdünnter Schwefelsäure. Die so erhaltene Säure ist ziemlich rein. Fast rein weiss erhält man sie, wenn man sie wiederholt in Chloroform löst und durch Ligroin ausfällt.

Eigenschaften: Die Säure schmilzt bei 154°. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem und kristallisiert aus

[1]) Ann. **422** (1921) 6.
[2]) Ann. **273** (1893) 194.

der heissen wässerigen Lösung beim Erkalten in seideglänzenden Blättchen aus. Schwer löslich in Aether, nahezu unlöslich in Ligroin. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, namentlich in der Hitze, sehr leicht schon in kaltem Benzol und Chloroform, woraus sie durch Ligroin in fast farblosen Blättchen ausgefällt wird. Beim Kochen mit Alkalien liefert sie unter Kohlensäureabspaltung Dehydrazetsäure, weiterhin die Spaltungsprodukte der letzteren, Azeton und Kohlensäure.

Azetondikarbonsäurediäthylester,



Pentanon-3-säurediäthylester.

I. Aus Azetondikarbonsäure.

Nach v. Pechmann[1]) übergiesst man je 200 g rohe, zerkleinerte Azetondikarbonsäure (s. dort) mit 250—300 ccm absolutem Alkohol und leitet in die Flüssigkeit unter zeitweisem Umschütteln einen raschen Strom von gasförmiger Salzsäure ein, bis ziemlich starke Erwärmung eingetreten ist und die Flüssigkeit begonnen hat zu moussieren. In der Regel hat sich dann auch die Säure bereits aufgelöst. Man mässigt nun den Gasstrom, stellt die Flüssigkeit in kaltes Wasser und sorgt dafür, dass keine Temperaturerhöhung mehr stattfindet, weil sonst unter Kohlensäureentwicklung Zersetzung eintritt. Nachdem die Flüssigkeit kalt geworden und mit Salzsäure gesättigt ist, lässt man über Nacht stehen und giesst am nächsten Tag in eine Mischung von Eis und gesättigter Kochsalzlösung. Im Scheidetrichter fällt ein Teil des Esters als braunes Oel aus, welches für sich aufgefangen wird, während der Rest durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether gewonnen wird. Diese ätherischen Auszüge werden auf 500—600 ccm eingeengt, hierauf mit dem direkt ausgeschiedenen Teil des Esters vereinigt, und das Ganze wird nun wiederholt mit kleinen Mengen Sodalösung gewaschen, bis in der Waschflüssigkeit, die man zweckmässig direkt in verdünnte Säure laufen lässt, durch Säuren eine milchige Trübung erzeugt wird. Diese Vorsicht ist nötig, weil Azetondikarbonsäureester in kohlensaurem Natron löslich ist. Die braungefärbte ätherische Lösung wird hierauf zur Entfärbung mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, dreimal mit Wasser gewaschen und mit Chlorkalzium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Aethers befreit man den Rückstand durch Erhitzen im Wasserbade und Durchleiten eines

[1]) Ann. 261 (1891) 159; s. auch R. Willstätter, D. R. P. 300672 Kl. 12_o.

trockenen Luftstromes von Alkohol. Man erhält nach dieser Vorschrift aus 1 kg roher Azetondikarbonsäure 700—800 g Ester.

Zur Reinigung — wenn eine solche notwendig erscheinen sollte — schüttelt man das Rohprodukt mit der 10fachen Menge 15—20proz. Sodalösung, worin es sich allmählich fast vollständig auflöst. Die trübe Flüssigkeit wird dreimal durch ein nasses Faltenfilter gegossen und dann mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge werden mit Chlorkalzium getrocknet; der nach dem Abdestillieren des Aethers hinterbleibende Rückstand wird im Vakuum destilliert.

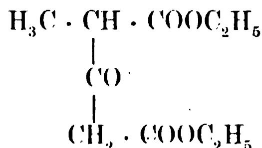
Bei 50 mm Druck erhält man ein zwischen 169 und 174° übergehendes, wasserhelles Destillat.

II. Aus Zitronensäure.

Die aus 500 g entwässerter Zitronensäure mit 550 ccm schwach rauchender Schwefelsäure erhaltene Azetondikarbonsäurelösung[1]) lässt man aus einem Tropftrichter in dünnem Strahl in 500 ccm absoluten Alkohol eintropfen, der in einer Kältemischung auf —15° abgekühlt ist. Man lässt die Mischung über Nacht stehen und trägt sie dann unter Umrühren in 1 Liter Kochsalzlösung von —15° ein. Der abgeschiedene Ester wird im Scheidetrichter getrennt und die Lösung mit etwas Aether ausgeschüttelt. Die weitere Behandlung geschieht wie oben angegeben.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, die unter Atmosphärendruck bei ca. 250° siedet. Sie siedet bei 13 mm Druck konstant bei 140°. Spez. Gew. bei 17° 1,113. In Wasser ist der Ester wenig löslich; mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist er mischbar. Er löst sich ferner in Alkalilaugen und Alkalikarbonatlösungen.

Methylazetondikarbonsäureester,



2-Methyl-pentanon-3-disäure.

Man mischt nach Dünschmann und v. Pechmann[2]) in einem Kolben 200 g rohen Azetondikarbonsäureester mit etwas Alkohol und fügt eine Lösung von 50 g Kaliumhydroxyd in 300 ccm Alkohol hinzu. Beim Einstellen in kaltes Wasser erstarrt der Kolbeninhalt zu einem Kristallkuchen von Kaliumazetondikarbonsäureester, $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH = C(OK) — CH_2 \cdot COOC_2H_5$. Nach 1/4 Stunde saugt man ab, wäscht mit

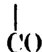
[1]) Ann. **261** (1891) 155.
[2]) Ann. **261** (1891) 175, 182.

einem Gemisch von Alkohol und Aether und kristallisiert aus verdünntem heissem Alkohol um. Ausbeute ca. 200 g.

Man übergiesst nun in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben 200 g der Kaliumverbindung mit 1 Liter absolutem Alkohol und 125 g Jodmethyl, und kocht 1 Stunde lang bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion. Dann destilliert man den Alkohol aus dem Wasserbade ab, wäscht den Rückstand mit Wasser, trocknet den Ester mit Chlorkalzium und destilliert im Vakuum. Nach einmaliger Destillation ist das Produkt rein.

Eigenschaften: Wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die bei 193—195° (unter 120 mm Druck) siedet. Spez. Gew. 1,0875 (bei 18°). Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine Rotfärbung.

Azetondiessigsäure,

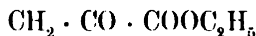

$$CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$$
$$|$$
$$CO$$
$$|$$
$$CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$$

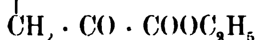
Hydrochelidonsäure, Heptanon-4-disäure.

Man erhitzt nach Volhard[1]) 100 ccm konzentrierte Salzsäure in einem Kolben auf dem Wasserbade und trägt so viel Azetondiessigsäurelakton ein, als sich darin zu lösen vermag. Sodann wird die Flüssigkeit in eine Schale ausgegossen und auf dem Wasserbade weiter erhitzt, bis die Salzsäure grösstenteils verdampft ist. Den Rückstand kristallisiert man aus heissem Wasser um.

Eigenschaften: Glänzende rhombische Tafeln, die bei 142 bis 143° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, wenig löslich in kaltem Wasser und in Aether, sehr schwer in Chloroform und Azeton, unlöslich in Benzol.

Azetondioxalsäurediäthylester,





$$CH_2 \cdot CO \cdot COOC_2H_5$$
$$|$$
$$CO$$
$$|$$
$$CH_2 \cdot CO \cdot COOC_2H_5$$

Azetondioxaläther, Xanthochelidonsäureester, Heptantrion-2,4,6-disäurediäthylester.

Man löst nach R. Willstätter und R. Pummerer[2]) 23 g Natrium in 253 g absolutem Alkohol auf unter Feuchtigkeitsausschluss

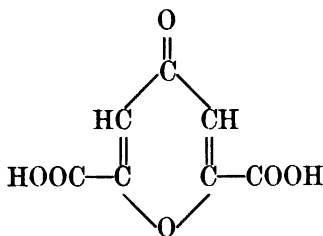
[1]) Ann. **253** (1889) 211.
[2]) Ber. **37** (1904) 3734.

(wie bei allen folgenden Operationen) und teilt die Lösung in 2 Hälften. Zur ersten Hälfte lässt man unter Kühlung mit Eiswasser und Umschwenken in ziemlich dickem Strahl die Mischung von 29 g Azeton und 73 g Oxalester zufliessen, dann schwenkt man noch weiter um bis die Flüssigkeit zum dicken Kristallbrei erstarrt. Dieser wird mit dem Glasstab etwas zerteilt; darauf gibt man sofort weitere 87 g Oxalester hinzu und erhitzt den Kolben mit aufgesetztem Luftkühler über freier leuchtender Flamme unter Umschütteln. Wenn das Natriumsalz annähernd aufgelöst ist, wird die zweite Portion Aethylat zugefügt: vorher noch ungelöste Teile gehen nun leicht in der tiefbraunen Flüssigkeit in Lösung. Man schwenkt nun und stellt den Kolben ganz offen in ein Oelbad von 110°, wo aus der allmählich erstarrenden Masse, die zeitweilig umgerührt wird, der Alkohol abdampft. Dies ist in $^1/_2$ Stunde ziemlich vollendet; der Kolben wird mit Chlorkalziumrohr verschlossen und erkalten gelassen. Schliesslich spült man die zerteilte Reaktionsmasse mit 370 g (dem Doppelten der Theorie) 10proz. Salzsäure in eine Reibschale und verrührt sie möglichst gründlich. Nach dem Absaugen und Waschen mit sehr verdünnter Salzsäure ist dem Ester oft noch ein wenig Kochsalz beigemengt; es empfiehlt sich, ihn nochmals in der Reibschale mit salzsäurehaltigem Wasser tüchtig zu verrühren und wieder abzusaugen.

Die Ausbeute beträgt etwa 110 g entsprechend 78 g laut der für den angewandten Oxalester berechneten Menge.

Eigenschaften: Feine, bei 103—104° schmelzende Prismen, welche in ganz reinem Zustand farblos sind, gewöhnlich aber durch kleine Beimengungen schwach gelb oder bräunlich gefärbt sind. Ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, Methylalkohol und Benzol. Die Lösungen in siedendem Wasser und in verdünnter Natronlauge sind intensiv gelb.

Pyrondikarbonsäure,



Chelidonsäure.

Man dampft nach Claisen[1]) Azetondioxalester (s. dort) wiederholt mit konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade ein. Der Ester löst sich zunächst auf und nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung

[1]) Ber. **24** (1891) 117.

von kristallinischer Chelidonsäure. Durch einmaliges Umkristallisieren des eingetrockneten Rückstandes aus siedendem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle erhält man die Verbindung rein.

Eigenschaften: Feine, farblose Nädelchen, welche 1 Mol. Kristallwasser enthalten, das sie durch Trocknen bei 100° verlieren. Schmp. 262° (unter Zersetzung). 1 Teil der wasserfreien Säure löst sich in 166 Teilen Wasser von 8°, in 26 Teilen siedenden Wassers.

Pyrondikarbonsäurediäthylester,

O
C
HC CH
H_5C_2OOC—C C—$COOC_2H_5$
O

Chelidonsäureester.

Man leitet nach Claisen[1]) in die heisse alkoholische Lösung von Azetondikarbonsäureester (s. dort) Chlorwasserstoff bis zur Sättigung ein. Nach dem Erkalten giesst man in Eiswasser, nimmt mit Aether auf, wäscht den ätherischen Auszug mit Sodalösung und lässt ihn verdunsten. Der Rückstand wird aus Alkohol umkristallisiert.

Eigenschaften: Grosse trikline Prismen vom Schmp. 63°. Leicht löslich in Alkohol und in Aether.

Diketo-Pentamethylen-Dikarbonsäure-Diäthylester,

$CO_2C_2H_5$
CH—CO
H_2C
CH—CO
$CO_2C_2H_5$

Zyklopentandion-1,2-dikarbonsäurediäthylester-3,5.

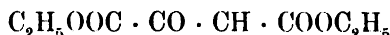
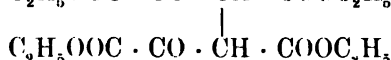
Man erwärmt nach Dieckmann[2]) ein molekulares Gemisch von Glutarsäureester und Oxalester mit 1 Mol. Natriumäthylat im Oelbade auf 120°, wobei unter Abspaltung von Alkohol Kondensation eintritt. Als Reaktionsprodukt erhält man die Natriumverbindung des Diketopentamethylendikarbonsäureesters in Form eines gelblichen, leicht zerreiblichen Kristallkuchens. Der Ester selbst scheidet sich beim Eintragen

[1]) Ber. 24 (1891) 118.
[2]) Ber. 27 (1894) 965.

der Natriumverbindung in verdünnte Schwefelsäure in kristallinischen Flocken ab und wird durch Abfiltrieren und Umkristallisieren aus heissem Alkohol rein erhalten.

Eigenschaften: Schwach gelbliche Nadeln oder Prismen vom Schmp. 118°. Leicht löslich in Aether und in Chloroform, in der Wärme leicht löslich in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tief bordeauxrot gefärbt.

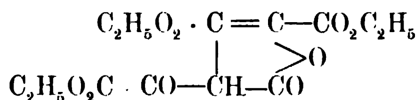
Dioxalbernsteinsäureester,

Nach Wislicenus und Boeckler[1]) übergiesst man frisch aus 11,5 g Natrium bereitetes alkoholfreies Natriumalkoholat (s. dort) mit etwa 400 ccm absolutem Aether. Hiezu fügt man in einigen Portionen 80 g Oxalester (berechnet 73 g), der bei zeitweiligem starkem Umschütteln das Aethylat nach einigen Stunden löst. Zu der trüben Flüssigkeit setzt man dann 43 g (berechnet 43,5 g) Bernsteinsäureester, wodurch die Flüssigkeit klar und gelbrot wird. Nach längerem Stehen (oft erst nach Wochen) beginnt die langsame Ausscheidung der Natriumverbindung des Dioxalbernsteinsäureesters.

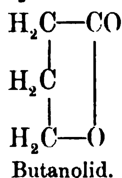
Die eigentliche Reaktion ist schon nach wenigen Tagen beendet, und man kann durch Ausschütteln der Aetherlösung mit Wasser und Ansäuern der wässerigen Schicht den rohen Dioxalbernsteinsäureester sofort gewinnen. Eine Methode zur Reindarstellung ist noch nicht gefunden.

Eigenschaften: Das nach obiger Vorschrift erhaltene Produkt ist ein gelbliches, dickflüssiges Oel, das stets etwas von dem Lakton ent-



hält. Bei der Destillation im Vakuum spaltet die Verbindung Kohlenoxyd ab und es bildet sich Aethantetrakarbonsäureester.

Butyrolakton,


Butanolid.

Die Darstellung von Butyrolakton bietet gewisse Schwierigkeiten, deren Gründe hauptsächlich in der Leichtlöslichkeit des Produktes in

[1]) Ann. **285** (1895) 17.

Wasser, seiner Schwerlöslichkeit in Aether, seiner Flüchtigkeit und seiner Unbeständigkeit gegen Wasser und Alkalien zu suchen sind. Das Butyrolakton in der bei anderen Laktonen üblichen Weise aus alkalischer Lösung abzuscheiden oder zu extrahieren ist nur mit erheblichen Verlusten ausführbar. H. Erdmann[1]) empfiehlt daher, von dem Natriumsalz oder γ-Oxybuttersäure auszugehen und dieses unter solchen Bedingungen mit Salzsäure zu versetzen, dass sich eine konzentrierte Kochsalzlösung bildet, in welcher das Butyrolakton erheblich schwerer löslich ist als in Wasser.

Man verfährt folgendermassen:

Man löst 14,2 g Natrium in 190 ccm absolutem Alkohol, fügt 80,7 g Azetessigester hinzu und danach 50 g Aethylenchlorhydrin. Es tritt sofort Reaktion ein, die Mischung erwärmt sich und es scheidet sich allmählich Chlornatrium ab. Wenn die Reaktion nachlässt, erhitzt man 24 Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade und destilliert dann den Alkohol ab. Den Rückstand (Oxyäthylazetessigester) verdünnt man mit absolutem Aether, filtriert das abgeschiedene Chlornatrium ab und wäscht mehrere Male mit Aether aus. Nach dem Abdestillieren des Aethers wird der Ester mit 100 g kristallisiertem Barythydrat und 200 ccm Wasser am Rückflusskühler erhitzt und dann noch in einer Schale zur Vertreibung des neben γ-oxybuttersaurem Baryt gebildeten Ketons mit Wasser gekocht. Die heisse Lösung wird darauf durch Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit, abgesaugt und mit heissem Wasser nachgewaschen. Das Filtrat erhitzt man in einer Schale zum Sieden und lässt Sodalösung so lange einlaufen, bis eine mit dem Haarröhrchen von der Oberfläche entnommene Probe der Flüssigkeit sich barytfrei erweist und alkalische Reaktion eingetreten ist. Das Bariumkarbonat wird abgesaugt, mit etwas heissem Wasser nachgewaschen und das Filtrat auf 50 ccm eingedampft. Die so erhaltene heisse konzentrierte Lösung von γ-oxybuttersaurem Natron bringt man in einen Kolben von ca. 200 ccm Inhalt, gibt unter Umschütteln 50 ccm rauchende Salzsäure zu, kocht einige Minuten am Rückflusskühler und erschöpft die Flüssigkeit durch häufig wiederholtes Ausschütteln mit Aether.

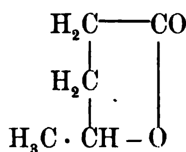
Die ätherischen Extrakte werden direkt der wiederholten fraktionierten Destillation unterworfen, bis die Hauptfraktion vollständig zwischen 202—203° übergeht. Die niedriger und höher siedenden Teile versetzt man mit einer konzentrierten Lösung von kohlensaurem Kalium bis zur alkalischen Reaktion, schüttelt mit Aether aus und reinigt das so nachgewonnene Lakton durch nochmalige Destillation.

---

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

Eigenschaften: Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von vollkommen neutraler Reaktion, die bei 202—203° siedet und bei 15° das spez. Gew. 1,1286 besitzt. Es besitzt den charakteristischen Laktongeruch, ist mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar, und scheidet sich aus der nicht zu verdünnten wässerigen Lösung durch Zusatz von festem Kaliumkarbonat als Oelschicht ab. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig; beim Kochen seiner wässerigen Lösung mit Karbonaten, rascher mit Bariumhydroxyd gibt es die Salze der γ-Oxybuttersäure. Auch beim Kochen mit Wasser geht ein Teil des Laktons in die Oxysäure über.

γ-Valerolakton,



Pentanolid-1,4.

Die Darstellung von γ-Valerolakton geschieht nach H. Erdmann[1]) am zweckmässigsten in folgender Weise:

In einem emaillierten Eisentopf, der mehr hoch als breit ist und ca. 3 Liter fasst, bringt man 300 ccm heisses Wasser, 100 g Natriumhydroxyd und 300 ccm geschmolzene Lävulinsäure, kocht bis zur vollständigen Lösung des Natrons und lässt erkalten. Dann stellt man den Topf in ein grösseres Gefäss mit Eiswasser und trägt, nachdem die Lösung des lävulinsauren Natriums sich auf 0° abgekühlt hat, im Verlauf von 4 Tagen 2 kg 10proz. Natriumamalgam ein, namentlich anfangs in nicht zu grossen Stücken. Man rührt dabei häufig mit einem Porzellanspatel um und lässt, sobald die Mischung breiartig wird, aus einem Hahntrichter Salzsäure zutropfen, die man durch Mischen von 400 ccm konzentrierter Säure mit 200 ccm Wasser hergestellt hat. Die Zugabe der Säure findet nur in dem Maße statt, als sie notwendig ist, um die Reaktionsmasse vor dem Festwerden zu bewahren; namentlich muss die Mischung stets stark alkalisch bleiben und darf niemals eine grossblasige, energische Wasserstoffentwicklung zeigen. Am ersten Tage ist Eiskühlung erforderlich; an den folgenden Tagen genügt auch Kühlung durch fliessendes Wasser. Nachdem alles Amalgam und die verdünnte Salzsäure eingetragen, lässt man im Verlauf von zwei weiteren Tagen noch 250 ccm konzentrierte Salzsäure eintropfen. Wenn das Amalgam in dünnflüssiges Quecksilber verwandelt ist, das keinen Wasserstoff mehr entwickelt, so trennt man die Lauge von dem Metall, bringt sie in einen Kolben und

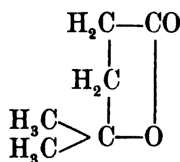
[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

wäscht mit 300 ccm Wasser nach, um die an dem Quecksilber haftenden Salzmassen in Lösung zu bringen. Man bedient sich dabei zweckmässig der Saugpipette, um die wässerige Flüssigkeit von dem Metall abzuheben. Die Lösung wird mit 500 ccm rauchender Salzsäure angesäuert, am Rückflusskühler 10 Minuten im Sieden erhalten und wieder abgekühlt. Nun giesst man durch ein Faltenfilter und schüttelt das Filtrat viermal mit je 200 ccm Aether aus. Die ätherischen Lösungen werden mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumkarbonat geschüttelt, um etwas unveränderte Lävulinsäure zu entfernen, dann mit frischgeglühter Pottasche entwässert, filtriert und aus dem Wasserbade abdestilliert. Das Destillat dient wieder zur nächsten Ausschüttelung, da Valerolakton mit Aetherdämpfen etwas flüchtig ist. Das von Aether befreite Lakton wird aus einem Fraktionskölbchen destilliert, wobei es direkt sehr konstant übergeht.

Ausbeute etwa 180 g.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit von schwachem, nicht unangenehmem Geruch, die bei 207° siedet und bei 18° das spez. Gew. 1,057 besitzt. Mit Wasser ist das Lakton in jedem Verhältnis zu einer vollkommen neutral reagierenden Flüssigkeit mischbar. Durch festes Kaliumkarbonat wird es aus der Lösung ölig abgeschieden. Beim Kochen mit Wasser erfolgt teilweise Umwandlung in γ-Oxyvaleriansäure.

Isokaprolakton,



Hexanolid.

Für die Darstellung von Isokaprolakton gibt H. Erdmann[1]) folgende Vorschrift:

Je 10 g reine Terebinsäure (s. dort) werden mit 80 g verdünnter Schwefelsäure (2 Gewichtsteile Schwefelsäure auf 1 Gewichtsteil Wasser) im Kölbchen am Rückflusskühler erhitzt. Die Terebinsäure löst sich rasch, und zugleich mit dem Eintreten des Siedens beginnt eine ziemlich lebhafte Entwicklung von Kohlensäure. Man erhält die Flüssigkeit 10 bis 12 Stunden im lebhaften Sieden und übersättigt nach dem Erkalten den klaren Kolbeninhalt mit Soda. Hiebei scheidet sich eine reichliche Menge eines Oeles aus, welches durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether von der wässerigen Flüssigkeit getrennt wird.

[1]) Ann. **228** (1885) 181.

Die ätherischen Auszüge werden mit wenig Wasser gewaschen und über frisch geglühtem Kaliumkarbonat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Aethers hinterbleibt ein fast farbloses Oel, welches der Destillation unterworfen wird. Nach einem geringen Vorlauf geht die Gesamtmenge der Flüssigkeit bis zum letzten Tropfen bei 203—206° über.

Man kann zur Darstellung von Isokaprolakton auch von den gelben Rückständen von der Terebinsäuredarstellung ausgehen und diese aus einer Retorte über freiem Feuer destillieren. Das Destillat scheidet sich auf Zusatz von Kaliumbikarbonat in zwei Schichten, von denen man die obere, die aus rohem Kaprolakton besteht, abhebt, mit geglühter Pottasche trocknet und destilliert.

Eigenschaften: Farblose, bewegliche Flüssigkeit von aromatischem Geruch und völlig neutraler Reaktion, welche bei 207° (Quecksilber im Dampf) siedet. Das Lakton löst sich im doppelten Volumen Wasser von 0° klar auf, die Lösung trübt sich bei gelindem Erwärmen, wird bei 30—40° milchig und scheidet einen Teil des Laktons in Form von Oeltröpfchen wieder ab. Bei höherer Temperatur tritt wieder klare Lösung ein. Beim Kochen mit den Hydroxyden, sehr langsam beim Kochen mit den Karbonaten der Alkalien und Erdalkalien entstehen Salze der in freiem Zustand sehr unbeständigen Oxyisokapronsäure.

α- und β-Angelikalakton,



Pentenolid.

Für die Darstellung der beiden isomeren Angelikalaktone gibt H. Erdmann[1]) folgende Ausführungsform einer von Wolff[2]) beschriebenen Methode an:

In einer Retorte von 1 Liter Inhalt mit Tubus erhitzt man eine kleine Menge von Lävulinsäure, welche nur eben ausreicht den Boden der Retorte zu bedecken, mit der ganz kleinen Flamme eines mit Schornstein versehenen Bunsenbrenners. Um eine Ueberhitzung der Retortenwände zu vermeiden, muss die Flamme so nahe an den Boden der Retorte gerückt werden, als es die Höhe des Schornsteins nur eben erlaubt; sie wird so reguliert, dass die entwickelten Dämpfe sich an den Retortenwänden kondensieren und immer wieder zurückfliessen. Nach etwa ¼stündigem Sieden wird die Retorte soweit erhitzt sein, dass die Dämpfe in den Hals der Retorte übertreten und sich in der Vorlage kondensieren. Bei dieser

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.
[2]) Ann. **229** (1885) 249.

sehr langsamen Destillation bilden sich in der Vorlage 2 Schichten: unten sammelt sich ein gelbes Oel, auf dem eine wässerige Schicht schwimmt. In dem Maße, als die Destillation fortschreitet, lässt man aus einem kleinen Hahntrichter mit spitz ausgezogenem Rohr geschmolzene Lävulinsäure in die Retorte langsam eintropfen, so dass stets der Boden der Retorte bedeckt bleibt. Am ersten Tage kann man in diesem Apparat nur 200—250 g Lävulinsäure verarbeiten; in den folgenden Tagen etwas mehr, da sich etwas hochsiedender Rückstand in der Retorte bildet, der günstig auf die Wasserabspaltung einwirkt. Wenn die Flamme gut reguliert ist, bedarf der Apparat keiner Aufsicht.

Das aus 2 Schichten bestehende Destillat wird so lange mit gepulvertem Kaliumdikarbonat versetzt, als noch Lösung erfolgt, das nunmehr auf der Salzlösung schwimmende Oel abgehoben und die wässerige Flüssigkeit einmal mit wenig Aether ausgeschüttelt. Diese Operation nimmt man zweckmässig jeden Abend vor, wenn man die Destillation unterbricht. Die vereinigten, durch Filtration geklärten Laktonmengen werden vorsichtig mit etwas frisch ausgeglühtem kohlensaurem Kalium geschüttelt, schnell filtriert und aus einem Kölbchen mit Hempelschem Siedeaufsatz im Vakuum fraktioniert. Bei 25 mm Druck geht das α-Angelikalakton gegen 50°, bei nur wenig stärkerem Druck bei viel höherer Temperatur über. Man fängt das α-Lakton innerhalb 10° auf, isoliert dann eine Zwischenfraktion und erhält schliesslich eine dritte, innerhalb 20 bis 30° siedende Schlussfraktion, die auf β-Angelikalakton (s. unten) verarbeitet wird, das unter 25 mm Druck bei 80° siedet.

Das α-Angelikalakton lässt man in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz ausfrieren; eine Operation, die durch Einwerfen eines Kriställchens reiner Substanz sehr erleichtert wird. Die flüssig gebliebenen Anteile werden von der festen Kristallmasse abgegossen, das α-Angelikalakton wieder geschmolzen und nochmals durch Ausfrieren gereinigt. Die flüssigen Anteile werden mit der oben erwähnten, aus α- und β-Angelikalakton bestehenden Zwischenfraktion unter gewöhnlichem Druck noch mehrmals destilliert, wobei die zwischen 160 und 170° übergehenden Anteile beim Abkühlen weitere Mengen reinen α-Laktons liefern.

Die bei der Destillation der aus Lävulinsäure durch Wasserabspaltung gewonnenen Laktone erhaltene Schlussfraktion wird mit dem anderthalbfachen Gewicht Wasser 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht und nach dem Erkalten mit gepulvertem Kaliumdikarbonat übersättigt. Das unveränderte β-Lakton wird abgehoben, die Flüssigkeit noch mit etwas Aether ausgeschüttelt und nach dem Trocknen durch kurzes Digerieren mit festem Kaliumkarbonat im Vakuum destilliert.

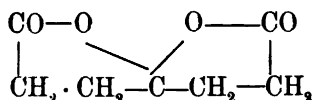
Eigenschaften: Das α-Lakton bildet eine wasserhelle, neutrale, flüchtige Flüssigkeit von aromatischem, eigentümlichem Geruch.

Sdp. 167 °. Erstarrt bei Eiskühlung zu einer strahligen, harten Kristallmasse vom Schmp. 18—19 °. Löslich in 20—22 Teilen Wasser bei Zimmertemperatur. Die Lösung scheidet auf Zusatz von festem Kaliumkarbonat das Lakton ölförmig ab. Entfärbt Brom in Schwefelkohlenstofflösung unter Bildung von Dibromvalerolakton (Schmp. 80 °).

Das β-Lakton bildet eine auch mit wenig Wasser klar mischbare, wasserhelle Flüssigkeit von aromatischem Geruch. Sdp. 208—209 ° (unter Zersetzung) bei Atmosphärendruck, 83—84 ° bei 25 mm Druck.

Das α-Lakton geht beim Kochen mit Wasser viel leichter in Lävulinsäure über als das β-Lakton.

Dilakton der Azetondiessigsäure,

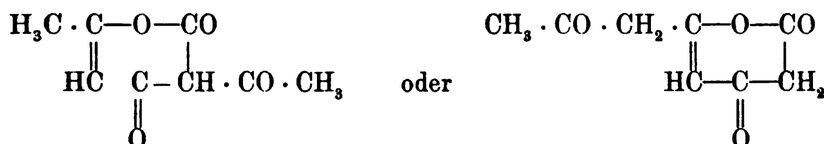


Man beschickt nach Volhard[1]) eine beschlagene, tubulierte Retorte aus Kaliglas mit 1 kg roher Bernsteinsäure, setzt die Retorte so auf einen Gasofen, dass die Destillationsprodukte in eine Schale abfliessen können und erhitzt mässig. Man erhält die kochende Säure, die sich nach und nach dunkel färbt, 5—6 Stunden lang in ruhigem Sieden, bis eine Probe davon nach dem Erkalten nicht mehr fest wird, sondern butterartig schmierig bleibt. Dann giesst man die flüssige Masse in eine Porzellan- oder Metallschale aus, lässt erkalten und zerdrückt die braunschwarze halbfeste Masse. Man bringt sie in einen Kolben, kocht mit Chloroform aus, lässt erkalten, filtriert die Chloroformlösung ab und wiederholt dies Ausziehen mit Chloroform mehrere Male. Aus den vereinigten Auszügen destilliert man das Chloroform ab, und kocht den hinterbleibenden Rückstand mit Wasser, wodurch er unter Hinterlassung von wenig braunschwarzem, schmierigem Harz in Lösung geht. Die braune, nach dem Erkalten trübe wässerige Lösung wird mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt. Beim Abdestillieren des Chloroforms aus diesen Auszügen hinterbleibt ein braunes Oel, welches, um die letzten Reste des Chloroforms daraus zu entfernen, in offener Schale anhaltend auf dem Wasserbade erwärmt werden muss. Nach längerem Stehen erstarrt der Rückstand zu einem braunen Kuchen, der zwischen Filtrierpapier tüchtig ausgepresst wird. Man erhält aus 1 kg roher Bernsteinsäure ca. 215 g an diesem abgepressten Lakton, welches durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol rein und farblos erhalten wird. In grossen, schönen Kristallen erhält man es bei langsamem Verdunsten seiner Lösung in Alkohol und Chloroform.

[1]) Ann. **242** (1887) 149; **253** (1889) 207.

Eigenschaften: Blätter oder Prismen, die bei 75° schmelzen; unter 15 mm Druck siedet die Verbindung bei 200—205° ohne Zersetzung. Unlöslich in kaltem, wenig löslich in heissem Wasser und Methylalkohol, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform.

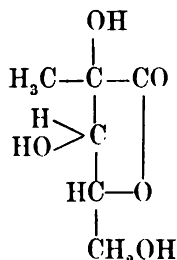
Dehydrazetsäure,



Man leitet nach Oppenheim und Precht[1]) Dämpfe von Azetessigester durch eine mit Bimsstein gefüllte eiserne Röhre, die man auf eine eben unterhalb der dunklen Rotglut liegende Temperatur erhitzt. Als Vorlage dient eine Woulffsche Flasche, an die noch ein Kühler angeschlossen ist. In der Woulffschen Flasche sammelt sich unzersetzt übergehender Azetessigester, Azeton, Alkohol und Dehydrazetsäure in solchem Mengenverhältnis, dass ihr Inhalt grösstenteils erstarrt. Ein Teil der Säure setzt sich auch im Kühler ab. Auch im Destillationskolben bleibt etwas Dehydrazetsäure, die beim Erkalten erstarrt. Die Säure wird aus heissem Wasser umkristallisiert. Ausbeute etwa 23,5% der Theorie.

Eigenschaften: Nadeln oder Tafeln des rhombischen Systems. Schmp. 108,5—109°; Sdp. 269,9° (korr.). Leicht löslich in siedendem Alkohol, weniger in kaltem, leicht in Aether. Gibt mit Eisenchlorid eine gelbe, in konzentrierter Lösung eine orangerote Färbung. Ueber die Bildung der Dehydrazetsäure aus Dehydrazetkarbonsäure s. S. 163.

Saccharin[2]),



Lakton der Glykosaccharinsäure.

Nach Kiliani[3]) wird eine kalte Lösung von 1 kg invertiertem Rohrzucker in 9 Liter Wasser mit 100 g gepulvertem Kalkhydrat versetzt

[1]) Ber. **9** (1876) 324; Ann. **257** (1890) 253; s. auch F. Neger, Dissert., München 1892

[2]) Nicht zu verwechseln mit dem gleichbenannten künstlichen Süßstoff.

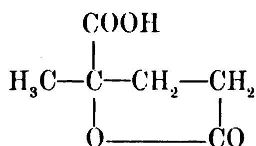
[3]) Ber. **15** (1882) 2954.

und in einer verschlossenen Flasche unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Nach ca. 14 Tagen fügt man zu der jetzt klaren, rotgelben Lösung noch 400 g Kalkhydrat, worauf sich nach wiederholtem Umschütteln nach und nach ein Teil der Zersetzungsprodukte als schwer lösliches, voluminöses, basisches Kalksalz abscheidet. Sobald eine Probe der über dem Niederschlag stehenden klaren Flüssigkeit alkalische Kupferlösung nur noch schwach reduziert, was nach 1—2 Monaten der Fall ist, wird die ganze Lösung filtriert, mit Kohlensäure gesättigt, der Rest des Kalkes durch Kohlensäure genau ausgefällt und das Filtrat nicht ganz bis zur Sirupkonsistenz eingedampft. Beim Erkalten und mehrtägigem Stehen der konzentrierten Lösung bildet sich dann eine reichliche Kristallisation von Saccharin, von welchem die Mutterlauge durch Abtropfenlassen ziemlich vollständig getrennt werden kann. Das ausgeschiedene Saccharin wird aus kochendem Wasser umkristallisiert. Die Mutterlauge liefert bei weiterer Konzentrierung kaum noch nennenswerte Mengen der Substanz.

Ausbeute: ca. 100 g reines Saccharin.

Eigenschaften: Grosse, bitter schmeckende, rhombisch- hemiedrische Prismen vom Schmp. 160—161°. Leicht löslich in siedendem Wasser; bei 15° lösen 100 Teile Wasser 13 Teile Saccharin.

Valerolakton-Karbonsäure,



Lakton der α-Methyloxyglutarsäure.

Nach Block, Kreckeler und Tollens[1]) verfährt man folgendermassen:

60 g reines, pulverförmiges Zyankalium werden in einer Porzellanschale mit 20 ccm Wasser zu einem fast flüssigen Brei angerieben, worauf man 100 g Lävulinsäure unter ständigem Umrühren aus einem Hahntrichter tropfenweise der Masse zusetzt. Die Porzellanschale steht in kaltem Wasser, und man arbeitet wegen der entwickelten Blausäure in einem guten Abzug. Das Gemisch wird nach dem Zusatz der Lävulinsäure gelblichbraun und verwandelt sich in eine rahmartige Masse, welche in der mit einer Glasplatte bedeckten Schale 24 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen wird. Nachdem dann unter guter Kühlung die dem Kalium des Zyankaliums äquivalente Menge Salzsäure,

[1]) Ann. 238 (1887) 288.

d. h. 90 g Säure vom spez. Gew. 1,19, vorsichtig zugesetzt worden ist (Abzug!), wobei sich Chlorkalium abscheidet, wird die ganze Masse nach 10 Stunden in einen Kolben gebracht und mit Aether achtmal tüchtig ausgeschüttelt. Der gesamte Aetherauszug wird destilliert, der Rückstand im Abzug mit 100 g Salzsäure (spez. Gew. 1,19) versetzt und auf dem Wasserbad erwärmt. Nach 10 Minuten scheidet sich bei 80° plötzlich Chlorammonium in grosser Menge ab. Weitere 10 Minuten genügen, um die Zersetzung zu vollenden. Durch fünfmaliges Ausschütteln mit Aether wird die entstandene Säure vom Salmiak getrennt. Der Aether wird abdestilliert, der Rückstand in Wasser gelöst und in der Wärme in einer Porzellanschale mit soviel Bariumhydroxyd versetzt, dass auch bei längerem Kochen die Flüssigkeit stark alkalisch bleibt. Nach dem Erkalten wird Kohlensäure bis zum Eintritt neutraler Reaktion eingeleitet und die filtrierte Flüssigkeit bis zur Bildung einer Salzhaut eingedampft. Nach einigen Stunden ist viel Salz der Methyloxyglutarsäure auskristallisiert. Am folgenden Tag wird die Masse abgesaugt und aus der mit Knochenkohle entfärbten Mutterlauge durch Eindampfen noch etwas Bariumsalz gewonnen, während etwas Lävulat gelöst zurückbleibt. Das erhaltene Bariumsalz wird noch zweimal unter Anwendung von Knochenkohle umkristallisiert. Es scheidet sich aus der konzentrierten Lösung mit 4 Mol. Kristallwasser in warzenartigen Gebilden aus, welche aus feinen mikroskopischen Nadeln bestehen. Wenn man die Lösung schnell ganz eindunstet, so hinterlässt sie das Salz in gelatinösem, gummiartigem Zustand.

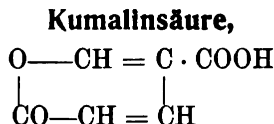
Zur Darstellung der Laktonsäure wird das Bariumsalz in Wasser heiss gelöst, mit der berechneten und durch Tüpfelprobe kontrollierten Menge Schwefelsäure zersetzt, und das Filtrat auf dem Wasserbade zum Sirup abgedampft. Man erhitzt noch 2 Stunden lang auf dem Wasserbade weiter, und stellt die Schale dann in einen Exsikkator, worauf die Masse schneeweiss erstarrt. Nach dem Abpressen zwischen Filtrierpapier ist sie analysenrein. Sie kann auch durch Vakuumdestillation gereinigt werden.

Eigenschaften: Die Laktonsäure kristallisiert aus ihrer wässerigen Lösung nach dem Impfen in schönen Nadeln oder Prismen, die bei 68—70° schmelzen; sie siedet im Vakuum fast unzersetzt bei 200 bis 215°. In reinem Zustand wenig zerfliesslich, ist sie sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Prüfung.

Auf Gehalt an Lävulinsäure wird geprüft, indem man 1 g der Säure in 10 ccm Wasser löst und abwechselnd einige Tropfen Jod-Jodkaliumlösung (1 g Jod, 1 g Kaliumjodid, 2 ccm Wasser) und Natronlauge hinzusetzt, so dass die Flüssigkeit zuerst gelb und dann farblos wird. Es darf kein kristallinischer Niederschlag von Jodoform entstehen.

Kumalinsäure,



Lakton der Oxymethylenglutakonsäure.

Aepfelsäure geht beim Erhitzen mit völlig wasserfreier Schwefelsäure ohne nennenswerte Nebenreaktion in Kumalinsäure über, während bei Anwendung einer schwächeren Säure die Fumarsäurebildung vorherrscht.

Nach v. Pechmann[1]) werden je 50 g trockene Aepfelsäure in groben Stücken in einem Literkolben mit einem Gemenge von 40 ccm gewöhnlicher konzentrierter und 45 ccm rauchender Schwefelsäure von 10proz. Anhydridgehalt übergossen, und, nachdem man einen Stopfen mit kurzem Steigrohr aufgesetzt hat, unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade erhitzt. Die Aepfelsäure löst sich bald auf, während unter ziemlich heftigem Schäumen die Flüssigkeit allmählich eine braune Färbung annimmt. Das in regelmässigem kräftigen Strome entweichende Kohlenoxydgas zündet man an, um es unschädlich zu machen. Wenn kein brennbares Gas mehr entweicht und auch nach starkem Umschütteln kein Aufschäumen mehr stattfindet, ist die Operation beendet. Dieser Punkt tritt nach $1^1/_2$—2 Stunden ein. Das gelbbraune Reaktionsprodukt soll vollkommen klar sein, eine Probe davon muss nach dem Vermischen mit dem doppelten Volumen Wasser beim Abkühlen eine reichliche Fällung geben.

Fünf solche Portionen werden zusammen in einen Hahntrichter gefüllt und unter Umrühren auf 1 kg fein gestossenes Eis getropft. Dabei scheidet sich die Kumalinsäure als helles, schwach graugelb gefärbtes Kristallpulver ab. Die später auskristallisierenden Anteile setzen sich an die Gefässwandung in Gestalt fast weisser Krusten ab.

Man lässt über Nacht stehen, saugt am folgenden Tage auf einem Nutschenfilter ab und wäscht einigemal mit möglichst wenig eiskaltem Wasser aus, bis der Ablauf mit Chlorbarium nur noch eine geringe Fällung gibt. Schliesslich wird auf porösen Tellern getrocknet.

Die Mutterlaugen, welche noch bedeutende Mengen von Kumalinsäure enthalten, werden sechsmal mit Aether ausgezogen. Die Auszüge schüttelt man mit Chlorkalzium durch, verdampft einen Teil des Aethers und lässt die konzentrierte ätherische Lösung in einer offenen Schale verdunsten. Der manchmal etwas sirupöse Rückstand wird auf Tonteller gebracht und schliesslich mit etwas Aether gewaschen.

250 g Aepfelsäure geben 75—88 g direkt auskristallisierende, rohe Kumalinsäure. Durch Extrahieren mit Aether erhält man weiter 15 bis

[1]) Ann. **264** (1891) 272.

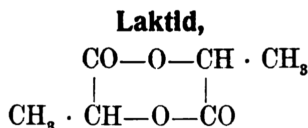
20 g, welche allerdings mit mehr oder weniger Fumarsäure verunreinigt sind. Die Gesamtausbeute an Kumalinsäure beträgt 80% der Theorie.

Die so dargestellte Kumalinsäure ist für die meisten Zwecke von genügender Reinheit. Vollständig rein erhält man die Kumalinsäure, wenn man das Rohprodukt in der 30fachen Menge Wasser bei 70—80° löst und bei dieser Temperatur mit Tierkohle bis zur Entfärbung schüttelt.

Durch mehrfaches Extrahieren mit Aether erhält man aus der Lösung ein farbloses Kristallpulver, welches aus Holzgeist in schönen, kaum gefärbten, etwa stecknadelkopfgrossen Prismen kristallisiert.

Eigenschaften: Kleine Prismen, welche unter Kohlensäureentwicklung bei 205—210° schmelzen. Sdp. 218° (bei 120 mm Druck). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, weniger in Aether, Azeton und Essigester. Unlöslich in Chloroform, Benzol und Ligroin. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Reduziert in der Wärme Fehlingsche Lösung.

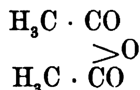
Laktid,



Zur Darstellung von Laktid leitet man nach Wislicenus[1]) anhaltend trockene Luft durch Milchsäure, welche auf 150° erhitzt ist und destilliert schliesslich die Substanz im Vakuum.

Eigenschaften: Monokline Tafeln vom Schmp. 125°. Sdp. (korr.) 138° (bei 12 mm Druck). Bei sehr geringem Druck sublimiert das Laktid schon unterhalb seines Schmelzpunktes. Fast unlöslich in kaltem Wasser und kaltem absoluten Alkohol. Geht bei langem Stehen mit Wasser in Milchsäure über.

Essigsäureanhydrid,

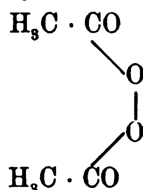


Zur Darstellung von Essigsäureanhydrid[2]) lässt man zu 7 Teilen entwässertem und fein gepulvertem Natriumazetat 5 Teile Azetylchlorid unter Kühlung zutropfen, erwärmt dann zunächst einige Zeit gelinde und destilliert darauf das Anhydrid auf dem Sandbade oder mit freier Flamme ab. Das Destillat wird unter Zusatz von etwas wasserfreiem Natriumazetat rektifiziert.

[1]) Ann. **167** (1873) 318.
[2]) Meyer & Jacobson, Lehrbuch d. org. Chemie, I, 1., 2. Auflage, 1907.

Eigenschaften: Stark nach Essigsäure riechende Flüssigkeit vom Sdp. 136,5°. Spez. Gew. 1,0799 (bei 15,2°). Mischt man gleiche Teile Wasser und Essigsäureanhydrid, so sind bei 19° in ca. 6 Stunden 50% des Anhydrids in Säure übergegangen. Chlorwasserstoff spaltet ebenfalls schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Essigsäure und Azetylchlorid.

Azetylsuperoxyd,



Man mischt nach Nef [1]) 19,2 g reines Wasserstoffsuperoxyd (Sdp. 65° bei 23 mm Druck) langsam mit 116 g Essigsäureanhydrid bei —10°, lässt dann 6 Stunden bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur stehen, nimmt mit der 4—5fachen Menge Aether auf, behandelt mit kalter 10proz. Sodalösung, trocknet mit Chlorkalzium, destilliert den Aether sehr vorsichtig ab und fraktioniert dann im Vakuum. (Vorsicht wegen grosser Explosionsgefahr!)

Eigenschaften: Flache, durchsichtige Kristalle von scharfem, stechendem Ozongeruch. Schmp. 30°; Sdp. 63° (unter 21 mm Druck). Enorm explosiv. Etwas löslich in kaltem Wasser, langsam löslich in Sodalösung. Wird von wässeriger Natronlauge schnell gespalten.

Azetylchlorid, $H_3C \cdot COCl$.

Essigsäurechlorid.

Zur Darstellung von Azetylchlorid [2]) fügt man in der Kälte zu 5 Teilen Eisessig 4 Teile Phosphortrichlorid, erwärmt gelinde auf etwa 40° und wartet ab, bis die nun eintretende Salzsäureentwicklung nachlässt. Darauf destilliert man das Azetylchlorid über und reinigt es durch einmalige Rektifikation. Wegen der Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit verhütet man zweckmässig während der Darstellung den Zutritt feuchter Luft, indem man es in einer Vorlage auffängt, die mit der äusseren Luft nur durch ein Chlorkalziumrohr kommuniziert.

Eigenschaften: Erstickend riechende Flüssigkeit, die an der Luft raucht. Sdp. 51°. Spez. Gew. 1,1051 (bei 20°). Wird durch Wasser rasch zersetzt.

---

[1]) Ann. **298** (1897) 288.

[2]) Meyer & Jacobson, Lehrbuch d. org. Chemie, I, 1., 2. Auflage, 1907.

Azetylbromid, $H_3C \cdot COBr$.

Essigsäurebromid.

Man lässt nach Gal[1]) zu einem Gemisch von 33 g rotem Phosphor und 90 g wasserfreiem Eisessig langsam 240 g Brom zutropfen. Die Einwirkung ist sehr lebhaft, die Entfärbung eines jeden Tropfens Brom erfolgt fast augenblicklich und es entwickelt sich Bromwasserstoffsäure. Wenn alles Brom zugefügt ist, wird das Azetylbromid abdestilliert und durch Fraktionierung gereinigt.

Eigenschaften: Farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom Sdp. 76°.

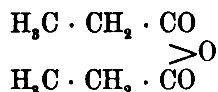
Azetyljodid, $H_3C \cdot COJ$.

Azetyljodid wird nach Staudinger und Anthes[2]) am einfachsten dargestellt, indem durch 8 g Azetylchlorid in der Kälte etwa 24 g trockener Jodwasserstoff geleitet werden. Die durch Jodausscheidung braungefärbte Flüssigkeit wird destilliert, das Destillat zur Entfernung von Jod mit Quecksilber geschüttelt und rektifiziert.

Ausbeute: 10 g eines zwischen 105 und 108° siedenden Produktes (70% der Theorie).

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, welche an der Luft dichte Rauchwolken ausstösst. Sdp. 108°. Spez. Gew. 1,98 (bei 17°).

Propionsäureanhydrid,



$$\begin{matrix} H_3C \cdot CH_2 \cdot CO \\ \quad\quad\quad\quad > O \\ H_3C \cdot CH_2 \cdot CO \end{matrix}$$

Zur Darstellung von Propionsäureanhydrid erwärmt man ein Gemisch von 1 Mol. Phosphoroxychlorid und 5 Mol. trockenem propionsauren Natrium, oder von 1 Mol. Propionsäurechlorid und 1,2 Mol. Propionat (welch letztere man unter Kühlung mischt) 1 Stunde lang am Rückflusskühler im Oelbade und destilliert dann das Anhydrid ab.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 168—169° und vom spez. Gew. 1,069 (bei 15°).

Propionylchlorid, $H_3C \cdot CH_2 \cdot COCl$.

Propionsäurechlorid.

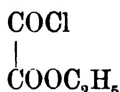
Nach H. Erdmann[3]) wird ein mit Kugelkühler versehener Kolben mit 1 kg Phosphorpentachlorid beschickt; hierzu fügt man durch den Kühler in kleinen Portionen allmählich 300 g Propionsäure. Hiebei tritt

[1]) Ann. **129** (1864) 53.
[2]) Ber. **46** (1913) 1421.
[3]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

Salzsäureentwicklung ein, welche man schliesslich durch gelindes Erhitzen des Kolbens im Wasserbade fördert. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung entfernt man den Kühler, setzt einen Glasperlenaufsatz mit Thermometer auf den Hals des Kolbens und destilliert mit absteigendem Kühler. Das gebildete Propionylchlorid geht bei etwa 80° über und kann durch nochmaliges Fraktionieren absolut rein erhalten werden. (Bei weiterem Erhitzen des Destillationsrückstandes wird reines Phosphoroxychlorid vom Sdp. 107° als Nebenprodukt erhalten.)

Eigenschaften: An der Luft stark rauchende Flüssigkeit vom Sdp. 80° und vom spez. Gew. 1,0646 (bei 20°).

Oxaläthylesterchlorid,



Aethyloxalsäurechlorid.

Nach Diels und Nawiasky[1]) erhitzt man 250 g durch Erhitzen auf 125° roh entwässerte Oxalsäure mit 250 g absolutem Alkohol am Rückflusskühler 1 Stunde lang im Oelbade auf 135°. Nach dem Erkalten überlässt man das Gemisch noch 15 Stunden lang sich selbst, giesst es dann von der etwa abgeschiedenen Oxalsäure ab und destilliert es dann im Vakuum aus einem Oelbade, dessen Temperatur 135° nicht übersteigen darf. Man verwendet einen niedrig angesetzten Kolben von 300 ccm Fassungsvermögen. Solange Alkohol übergeht, ist es zweckmässig, eine Kapillare anzuwenden; steigt die Siedetemperatur über 90°, so wechselt man den Gummistopfen und destilliert mit Siedesteinchen. Tritt Zersetzung ein, was am Fallen des Manometers zu erkennen ist, so genügt es, von der ev. abgeschiedenen Oxalsäure abzugiessen und aus einem kleineren Kolben zu fraktionieren. Die zwischen 104 und 107° (12 mm Druck) übergehende Flüssigkeit wird noch zweimal im Vakuum aus dem Oelbade fraktioniert und zeigt dann den scharfen Sdp. 109° (11—12 mm).

Ausbeute an Estersäure 55 g.

55 g der so erhaltenen Flüssigkeit (die unter Luft- und Lichtabschluss aufzubewahren ist) werden mit 60 g Thionylchlorid in einem Kolben mit eingeschliffenem Rückflusskühler 36 Stunden zum schwachen Sieden erhitzt, wobei Salzsäure und schweflige Säure neben wenig Thionylchlorid entweichen. Das Reaktionsgemisch wird wiederholt fraktioniert. Man erhält etwa 50 g Oxalesterchlorid (Sdp. 133—135° bei 760 mm Druck), d. i. 78% der Theorie, bezogen auf die Estersäure.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 133—135°. Sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit.

[1]) Ber. 37 (1904) 3678.

Oxalylchlorid,



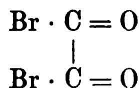
Chlorid der Oxalsäure.

Oxalylchlorid lässt sich einfach und in guter Ausbeute nach Staudinger[1]) auf folgendem Weg erhalten:

90 g feingepulverte wasserfreie Oxalsäure werden mit 400 g gepulvertem Phosphorpentachlorid möglichst innig gemischt, und erst unter Eiskühlung, dann bei Zimmertemperatur 2—3 Tage stehen gelassen, bis völlige Verflüssigung der Masse eingetreten ist. Dann wird das Reaktionsprodukt fraktioniert destilliert. Der zwischen 60 und 100° übergehende Teil enthält das Oxalylchlorid, und aus dieser Fraktion wird durch mehrmalige Rektifikation fast reines Oxalylchlorid in ungefähr 45—50% Ausbeute erhalten. Die letzten Anteile vorhandenen Phosphortrichlorides lassen sich durch Destillation kaum entfernen. Man kann das Oxalylchlorid aber leicht davon befreien durch Einleiten von Chlor. Nach Abgiessen des ausgeschiedenen Phosphorpentachlorides wird zur Entfernung des Chlors mit Quecksilber geschüttelt und davon schliesslich abdestilliert[2]).

Eigenschaften: Oxalylchlorid ist eine farblose Flüssigkeit, deren Dämpfe die Atmungsorgane stark angreifen. Es ist unverändert haltbar. Bei 763 mm Druck siedet es zwischen 63,5 und 64°. Schmp. —12°. Mit Wasser oder verdünnter Natronlauge reagiert es unter Bildung von Kohlenoxyd, Kohlensäure und Salzsäure, ohne dass Oxalsäure entsteht.

Oxalylbromid,

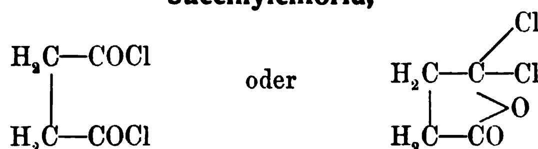


Oxalsäuredibromid.

Oxalylbromid kann man nicht aus Oxalsäure und Phosphorpentabromid gewinnen, weil bei der Reaktion der beiden Substanzen Zerfall in Kohlenoxyd, Kohlensäure und Bromwasserstoff eintritt. Deshalb verfährt man nach Staudinger und Anthes[2]) folgendermassen: Man leitet im Verlauf von ca. 12 Stunden in einem Kugelrohr durch 100 g reines Oxalylchlorid unter Kühlung mit Eiswasser einen Bromwasserstoffstrom, und zwar das Vierfache der berechneten Menge. Nach weiterem 6stün-

[1]) Ber. **41** (1908) 3563.
[2]) Ber. **46** (1913) 1431.

Succinylchlorid,

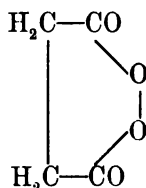


Bernsteinsäurechlorid.

Man erhitzt nach Möller[1]) Bernsteinsäure mit überschüssigem Phosphorpentachlorid 2 Tage am Rückflusskühler im Oelbade, destilliert dann durch Erhitzen bis 120° die Hauptmenge des Phosphoroxychlorides ab, filtriert den Rest über Glaswolle und schüttelt ihn mit trockenem Petroläther durch. Das Chlorid scheidet sich als schwere, ölige Flüssigkeit ab, während das Phosphoroxychlorid vom Petroläther aufgenommen wird. Man wiederholt das Ausschütteln mit Petroläther 3—4mal, bis eine Probe des Bernsteinsäurechlorides nach dem Zersetzen mit Wasser keine Phosphorsäurereaktion mehr gibt. Dann wird das Produkt im Vakuum destilliert.

Eigenschaften: Farblose, ölige Flüssigkeit, welche bei 0° zu tafel- und blätterförmigen Kristallen erstarrt. Siedet nahezu unzersetzt bei 190—192° (korr.).

Succinylperoxyd,



Man schüttelt nach Vanino und E. Thiele[2]) 1,5 g Succinylchlorid mit einer Lösung von 4,5 g Natriumsuperoxydhydrat, die mit etwas Wasserstoffsuperoxyd versetzt ist, kräftig durch, saugt das rasch erstarrende Produkt ab, wäscht mit Wasser, Alkohol und Aether und trocknet auf Ton im Exsikkator.

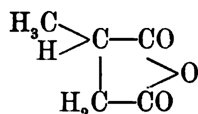
Wegen der Explosivität der Verbindung ist beim Arbeiten grösste Vorsicht zu beachten!

Eigenschaften: Weisser, kristallinischer Körper, welcher bei langsamem Erhitzen im Kapillarrohr bei 120° heftig explodiert (schnell erhitzt schon bei 100°). Beim Erhitzen auf dem Platinblech, sowie durch

[1]) J. prakt. Chem. (2) **22** (1880) 208.
[2]) Ber. **29** (1896) 1193.

Stoss zersetzt er sich mit äusserster Brisanz. Leises Reiben oder Drücken der vollkommen trockenen Substanz genügt, dieselbe zum Explodieren zu bringen. Die Verbindung ist unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

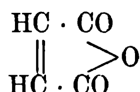
Brenzweinsäureanhydrid,



Brenzweinsäureanhydrid stellt man nach Fichter und Herbrand[1]) dar durch Erhitzen von Brenzweinsäure mit einem Ueberschuss von Azetylchlorid. Das Produkt wird bis 200° abdestilliert, der Rückstand im Kältegemisch zum Erstarren gebracht und schliesslich aus Chloroform umkristallisiert.

Eigenschaften: Dicke, farblose Kristalle vom Schmp. 36°. Spez. Gew. 1,23548 (bei 13,7°). Schwer löslich in Wasser.

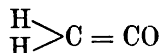
Maleïnsäureanhydrid,



Ueber die Darstellung von Maleïnanhydrid s. unter Maleïnsäure!

Eigenschaften: Nadeln vom Schmp. 53°. Sdp. 202°. Schwer löslich in Ligroin, leicht in Azeton und Chloroform. Beim Erwärmen mit Wasser schmilzt es zuerst und löst sich dann allmählich, indem es in Maleïnsäure übergeht.

Keten,



Das einfachste Keten lässt sich in einfacher Weise nach Schmidlin und Bergmann[2]) darstellen durch Leiten von Azetondampf durch eine mit Tonstücken gefüllte, auf 500—600° erhitzte Glasröhre.. Der Reaktionsverlauf ist der folgende: $2CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 = 2CH_2 : CO + 2CH_4$, während bei Temperatur über 600° folgender Zerfall eintritt: $2CH_2 : CO = 2CO + C_2H_4$.

Ein mit über Chlorkalzium getrocknetem Azeton beschickter Fraktionierkolben wird mit einem Gummistopfen gut verschlossen. Das Ansatzrohr wird mittels Kork mit einem im Ofen liegenden, mit Tonstücken beschickten Jenaer Verbrennungsrohr verbunden. Die entweichenden

[1]) Ber. **29** (1896) 1724.
[2]) Ber. **43** (1910) 2821.

Dämpfe werden durch sechs vollkommen trockene, mit Glaswolle gefüllte Gaswaschflaschen hindurchgeleitet. Die Waschflaschen stehen in einem mit einer Kältemischung von Eis und Kochsalz gekühlten Topf. Zur Kondensation des entweichenden Ketengases können mit Aetherkohlensäuregemisch gekühlte, dünnwandige Gaswaschflaschen dienen.

Der das Azeton enthaltende Fraktionierkolben wird durch ein Wasserbad mit kleiner Flamme erwärmt, so dass das Azeton in möglichst regelmässigem gelinden Sieden erhalten bleibt. Sobald die Luft aus der Verbrennungsröhre verdrängt ist (nach 1—2 Minuten) heizt man den ganzen Ofen rasch an und erhält die Temperatur des Rohres bei beginnender Rotglut (ca. 500—600°). Das entweichende Ketengas macht sich rasch durch den unerträglichen, scharfen Geruch bemerkbar.

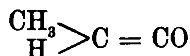
Im Kohlensäureäthergemisch von gegen —80° lässt sich das Gas zum grossen Teil verflüssigen. Bei nachherigem Absieden des Ketens färbt sich die ursprünglich farblose Flüssigkeit rasch gelb bis braun, indem sich Kondensationsprodukte des Ketens bilden. Infolge dieser Polymerisation gelingt es nicht, das verflüssigte Keten wieder vollständig abzusieden. Sobald die Flüssigkeit braun geworden ist, beginnt der Siedepunkt rasch zu steigen und es entstehen in Wasser unlösliche, stechend riechende Produkte.

Ausbeute etwa 11%.

Zur bequemeren Regulierung eines langsamen Stromes von Ketengas kann man das Azeton aus einem Tropftrichter in den ins siedende Wasserbad tauchenden Fraktionierkolben einführen, so dass die niederfallenden Tropfen sofort vergast werden.

Eigenschaften: Unerträglich scharf riechendes, sehr giftiges Gas, das sich nicht durch Eis-Kochsalzkältemischung, wohl aber durch ein Kohlensäure-Aethergemisch bei —56° zu einer farblosen Flüssigkeit kondensieren lässt, die bei —151° zu einer weissen Kristallmasse erstarrt. In Aether ist das Gas leicht löslich. Das reine Keten ist ausserordentlich unbeständig und nur bei tiefer Temperatur (—80°) haltbar.

Methylketen,



$$\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\!\!>C=CO$$

Das Methylketen ist bisher in reinem Zustand noch nicht erhalten worden. Man gewinnt es dagegen in 0,4—0,5proz. ätherischer Lösung nach Staudinger, Klever und Meyer[1]), wenn man eine ätherische Lösung von 100 g α-Brompropionsäurebromid, $CH_3 \cdot CHBr \cdot COBr$, zu 50 g

[1]) Ber. 44 (1911) 541; ferner Staudinger, Die Ketene. Stuttgart 1912. Verlag von F. Enke.

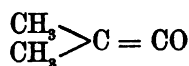
Zinkspänen so schnell zufliessen lässt, dass die Reaktion nicht zu stürmisch wird. Das gebildete Keten destilliert dann mit den Aetherdämpfen über.

Ausbeute 6—8% der Theorie.

Konzentriertere ätherische Lösungen erhält man, wenn man das Methylketen aus der verdünnten Lösung bei tiefer Temperatur, also im Vakuum, abdestilliert. Völlig rein lässt sich die Verbindung aber auch durch öfteres Fraktionieren nicht erhalten.

Eigenschaften: Die Verbindung ist in reinem Zustand nicht bekannt. Die konzentrierten ätherischen Lösungen sind farblose Flüssigkeiten, die bei der Temperatur der flüssigen Luft zu einer farblosen Kristallmasse erstarren. Bei etwas über —80° polymerisieren sie sich spontan. Auch in ganz verdünntem Zustand färben sich die Ketenlösungen bald gelb bis gelbbraun, wohl infolge Bildung von Polymerisationsprodukten. Mit Wasser entsteht Propionsäure, mit Anilin Propionsäureanilid.

Dimethylketen,



Eine verdünnte ätherische Lösung von Dimethylketen ist nach Staudinger und Klever[1]) in folgender Weise leicht zu erhalten: Man lässt durch einen Tropftrichter 100 g Bromisobuttersäurebromid, verdünnt mit 500 ccm absolutem Aether (oder 400 ccm absolutem Essigester) zu 30 g Zinkspänen so rasch zulaufen, dass die Reaktion auch ohne Erwärmen stürmisch vor sich geht. Das gebildete leicht flüchtige Keten destilliert mit den Aether- bzw. Essigesterdämpfen ab und wird in einer gut gekühlten Vorlage kondensiert. Während des ganzen Versuches wird ein schwacher Kohlensäurestrom durch den Apparat geleitet. Die so erhaltene Ketenlösung ist etwa 4proz.

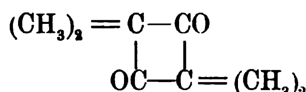
Reines Keten lässt sich erhalten, indem man die Verbindung aus einer nach obiger Vorschrift gewonnenen Essigesterlösung im Vakuum abdestilliert und durch öfteres Fraktionieren reinigt. Oder man depolymerisiert sein Polymerisationsprodukt, das Tetramethyldiketozyklobutan, welches man durch längeres Stehenlassen einer ätherischen Dimethylketenlösung und vorsichtiges Absaugen des Aethers im Vakuum gewinnt.

Eigenschaften: Das reine Keten ist eine weingelbe Flüssigkeit von unangenehmem, erstickendem Geruch. Es siedet bei 34°; seine Dämpfe sind ebenfalls schwach gelb gefärbt. In indifferenten organischen Solventien ist es leicht löslich. Das reine Dimethylketen ist ausserordentlich unbeständig und polymerisiert sich innerhalb weniger Stunden;

[1]) Ber. **39** (1906) 968; **40** (1907) 1149; Staudinger, Die Ketene. Stuttgart 1912. Verlag von F. Enke.

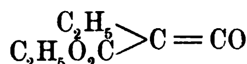
häufig findet diese Polymerisation sehr lebhaft unter Aufsieden statt (vielleicht infolge von Anwesenheit geringer Verunreinigungen). In einer ca. $^1/_{10}$ normalen ätherischen Lösung ist es dagegen viel haltbarer, und bei 0° sind nach 24 Stunden erst ca. 11% verwandelt.

Als Polymerisationsprodukt entsteht das Tetramethyldiketozyklobutan,

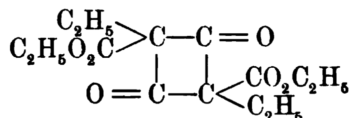


ein fester farbloser Körper mit kampferartigem Geruch, der bei 113 bis 114° schmilzt. Mit Sauerstoff verbindet sich Dimethylketen zu einem sehr explosiven Moloxyd; man muss deshalb beim Arbeiten mit reinem Keten oder mit konzentrierten Lösungen Luft sorgfältig ausschliessen, um nicht unangenehme Explosionen befürchten zu müssen.

Aethylketenkarbonester,



Das reine Keten lässt sich nach Staudinger und Bereza[1]) aus dem Diäthyldiketozyklobutandikarbonester,



durch Entpolymerisieren in fast quantitativer Ausbeute gewinnen. Man erhitzt dieses Polymere auf ca. 180—200° im Vakuum von 15—20 mm und kondensiert die übergehenden Ketendämpfe in einer auf —80° gekühlten Vorlage.

Den Diäthyldiketozyklobutandikarbonester selbst erhält man aus dem Aethylbrommalonestersäurechlorid, $C_2H_5O_2C \cdot CBr(C_2H_5) \cdot COCl$, (s. dort) (104 g) und Zinkspänen (32 g) in ätherischer Lösung (600 ccm). Nach Beendigung der ersten heftigen Reaktion wird noch 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das primär entstehende Keten geht dadurch in das dimolekulare Produkt über, welch letzteres durch Destillation im absoluten Vakuum leicht rein erhalten werden kann. Sdp. 113—116° bei 0,16 mm Druck.

Ausbeute ca. 80%.

Eigenschaften: Der Aethylketenkarbonester ist eine farblose Flüssigkeit, die an der Luft stark raucht und einen erstickenden Geruch besitzt. Sdp. 48° bei 15 mm Druck. Bei —58° erstarrt es zu einer

[1]) Ber. **42** (1909) 4908; Staudinger, Die Ketene. Stuttgart 1912. Verlag von F. Enke.

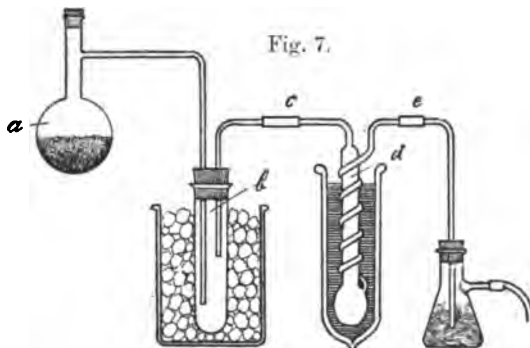
weissen Kristallmasse. Das Keten ist in organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Es ist ausserordentlich unbeständig; die leicht bewegliche Flüssigkeit wird sehr bald dickflüssig, indem sie sich zum dimolekularen Produkt, dem Diäthyldiketozyklobutandikarbonester polymerisiert. Die Polymerisation erfolgt glatt ohne Bildung von farbigen Nebenprodukten. Auch in Lösung wird das Keten sehr bald in derselben Weise verändert. Mit Wasser entsteht Aethylmalonestersäure, mit Alkohol Aethylmalonester.

Kohlensuboxyd, OC = C = CO.

I. Darstellung von reinem Kohlensuboxyd.

Die Darstellung von Kohlensuboxyd geschieht nach Diels und Meyerheim [1]) zweckmässig in folgender Weise:

20 g reine und möglichst fein gepulverte Malonsäure werden mit 200 g Phosphorpentoxyd in eine grössere, absolut trockene Pulverflasche



Aus Ber. 40 (1907) 359.

gebracht und durch längeres, kräftiges Schütteln innig miteinander gemischt. Hierauf füllt man die Mischung so schnell als möglich durch einen weiten Metalltrichter in den Kolben a (s. Fig. 7) ein, den man sofort mit einem gut passenden Gummistopfen verschliesst. Hierauf wird die Vorlage b durch eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz, die Vorlage d durch flüssige Luft abgekühlt und der gesamte Apparat auf etwa 0,1 bis 0,2 mm Druck evakuiert. Sobald dieses Vakuum erreicht ist, taucht man den Kolben a in ein vorher auf 140—150° angeheiztes Oelbad, dessen Temperatur man während der Dauer des Versuches auf dieser Höhe hält. Die Reaktionsmasse färbt sich vom Rande aus hellgelb, wird allmählich dunkler und nimmt schliesslich eine tiefbraune Farbe an, wobei deutlich eine Gasentwicklung zu beobachten ist. Nach Beendigung der letzteren — nach etwa $^3/_4$ Stunden — unterbricht man den Versuch und

[1]) Ber. **40** (1907) 355; s. auch Ber. **50** (1917) 498, 753.

trennt die Vorlage d von dem Apparat. Den Gummischlauch c verschliesst man durch einen Quetschhahn und verbindet das offene Ende der Vorlage bei e mit einem langen, in der Mitte zu einer Kugel erweiterten U-Rohr das in eine Kältemischung von — 40° (aus Alkohol und flüssiger Luft) eintaucht.

Die Vorlage d enthält eine grosse Menge einer festen, weissen Masse, die aus festem Kohlendioxyd und Kohlensuboxyd besteht. Es ist zweckmässig, die Verflüchtigung der Kohlensäure möglichst langsam zu bewirken, da sonst viel Kohlensuboxyd unkondensiert mit fortgerissen wird. Am besten ist es, die Vorlage d, solange noch feste Kohlensäure in ihr vorhanden ist, in ein leeres Weinholdsches Gefäss einzutauchen. Die Entfernung der Kohlensäure dauert dann allerdings mehrere Stunden, doch ist die Ausbeute an Kohlensuboxyd erheblich besser.

Sobald sich in der Vorlage nur noch Flüssigkeit befindet, entfernt man das Weinholdsche Gefäss und lässt das Kohlensuboxyd bei gewöhnlicher Temperatur in die gekühlte Vorlage absieden.

Die Ausbeute beträgt 1,45 g (12% der Theorie).

So dargestellt, ist die Substanz durch eine kleine Quantität gelöster Kohlensäure verunreinigt, die für viele Versuche kaum in Betracht kommen dürfte. Indessen bereitet es keine Schwierigkeit, das Kohlensuboxyd völlig davon zu befreien, indem man das Produkt noch ein- bis zweimal destilliert, hierbei die erste Portion des Destillates verwirft und die Kondensation durch eine Kältemischung von — 20° (Eis und Kochsalz) bewirkt.

II. Darstellung von Kohlensuboxydlösungen.

Aetherische Lösungen von Kohlensuboxyd werden nach Staudinger und Bereza[1]) in einfacher Weise aus Dibrommalonylchlorid dargestellt. In einem Literkolben wird zu 20 g Zinkspänen eine Lösung von 30 g Dibrommalonylchlorid (s. dort) in 300 ccm absolutem Aether durch einen Tropftrichter so rasch zulaufen gelassen, dass die Flüssigkeit ständig heftig siedet. Die mit dem Aether entweichenden Suboxyddämpfe werden durch einen Kühler kondensiert und in mit Kältemischung gekühlten Vorlagen aufgefangen.

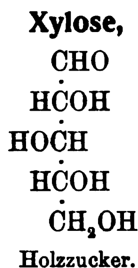
Ausbeute ca. 80%.

Eigenschaften: Farbloses, sehr giftiges Gas von ausserordentlich unangenehmem, stechendem Geruch. Verdichtet sich bei 7° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei — 111,3° zu weissen Kristallen erstarrt. Die Verbindung ist sehr unbeständig. Reines flüssiges Kohlensuboxyd wird bei Zimmertemperatur nach ein- bis zweitägigem Stehen

[1]) Ber. **41** (1908) 4961; Staudinger, Die Ketene. Stuttgart 1912. Verlag von F. Enke.

polymerisiert unter Bildung rotbrauner amorpher Massen, die sich beim Erhitzen zum Teil in Kohlensuboxyd zurückverwandeln. In konzentrierter Lösung erleidet der Körper einen ähnlichen Polymerisationsprozess, jedoch in diesem Fall viel langsamer

Xylose,



Holzzucker.

Xylose kann nach folgendem Verfahren von Haas und Tollens [1]) erhalten werden:

Man zerkleinert die inneren harten Schalen von einigen Kokosnüssen grob und trocknet sie scharf, um sie nachher besser pulvern zu können. Durch Stossen im eisernen Mörser und durch Mahlen verwandelt man sie in ein möglichst feines Pulver. 110 g hievon werden eine Zeitlang in der Kälte erst mit verdünnter Salzsäure und nachher mit verdünntem Ammoniak digeriert, dann auf einer Saugplatte abfiltriert und so lange mit Wasser ausgewaschen, bis dasselbe farblos abläuft. Darauf wird die Masse getrocknet und im Rückfluss-Extraktionsapparat mit Alkohol, zuletzt mit Aether extrahiert. Hiebei geht wenig in den Alkohol und Aether über. Das so gereinigte Pulver wird getrocknet und dann der Hydrolyse unterworfen.

Zu diesem Zweck wird das Pulver mit 1 Liter 4proz. Schwefelsäure erst 4 Stunden in einem Kolben mit Steigrohr im kochenden Wasserbade, und zuletzt 1 Stunde lang über freier Flamme in einer Porzellanschale unter stetem Umrühren erhitzt. Hierauf wird von dem ungelöst gebliebenen Teil abfiltriert und das Filtrat mit kohlensaurem Kalk in der Hitze neutralisiert. Nach erneuter Filtration wird eingedampft, der Sirup wiederholt mit Alkohol ausgezogen und die alkoholische Lösung wieder eingedampft (wobei deutlicher Vanillegeruch auftritt). Schon während des Verdunstens scheiden sich Kristalle ab, und der Rückstand erstarrt beim Erkalten kristallinisch.

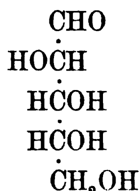
Zur Reinigung wird das Rohprodukt (8 g) mit Alkohol und Tierkohle behandelt, worauf man die Verbindung in schönen weissen Nadeln erhält.

Eigenschaften: Farblose Nadeln vom Schmp. 144—145 °. 100 Teile Wasser lösen bei 20,3 ° 117 Teile Xylose.

---

[1]) Ann. **286** (1895) 303.

l-Arabinose,



Man bringt nach Kiliani und Köhler[1]) 3 Teile 2proz. Schwefelsäure in geräumige Jenaer Kolben, fügt hiezu 1 Teil fein gemahlenen Kirschgummi, schüttelt um und lässt behufs gleichmässigen Aufweichens über Nacht stehen. Dann werden die Kolben in kochendem Wasser 10 Stunden erhitzt; zur Erzielung homogener Mischung genügt es, wenn nach 2—3stündigem Erhitzen die Kolben einmal umgeschüttelt werden. Schliesslich wird die entstandene Lösung in grosse tarierte Schalen gegossen und unter kräftigem Umrühren mit heiss gesättigtem Barytwasser versetzt, bis sie nur ganz schwach sauer reagiert und keine Schwefelsäure mehr enthält. Dann verdampft man ohne vorherige Filtration auf dem Wasserbade bis zum doppelten Gewicht des verwendeten Gummis, rührt die noch warme konzentrierte Mischung direkt in den Schalen mit 1,5 Teilen (bezogen auf den Gummi) 95proz. Alkohol kräftig durch und lässt unter Schutz vor Verdunstung 12—24 Stunden stehen. Nun wird die klar gewordene Lösung von dem gummiartigen Rückstand abgegossen und durch Verdampfung im Vakuum genügend konzentriert. Nach völligem Erkalten erstarrt in kurzer Zeit die ganze Masse zum Kristallbrei, der nach dem Absaugen der Mutterlauge und Nachwaschen mit Alkohol vom spez. Gew. 0,82—0,825 direkt ein völlig weisses Präparat liefert, dessen Menge sich auf ca. 10% des angewandten Kirschgummis beläuft. Die Mutterlauge sowohl als auch der durch Alkohol ausgefällte Gummi enthalten aber noch beträchtliche Mengen des Zuckers. Aus dem Gummi werden nochmals nahezu 5% Zucker gewonnen dadurch, dass der Gummi durch Zusatz von 6—7% seines Gewichtes an Wasser und Erwärmen wieder in Sirup verwandelt wird und dieser durch eine zweite Behandlung mit Alkohol in der oben geschilderten Weise extrahiert wird. Die Mutterlaugen werden konzentriert und liefern noch eine Kristallisation, nach deren Beseitigung sie dann zum dünnen Sirup verdampft und durch Schütteln mit Alkohol von den noch gelösten gummiartigen Bestandteilen zum grössten Teil befreit werden. Beim Einengen der alkoholischen Lösung erhält man die darin noch erhaltene Arabinose.

[1]) Ber. **37** (1904) 1210.

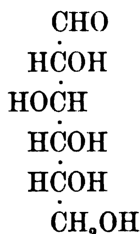
Gesamtausbeute: ca. 21% des angewendeten Kirschgummis.

Zur Reinigung kleinerer Mengen von roher l-Arabinose bedient man sich zweckmässig folgender Methode: 1 Teil Zucker wird in 0,4 Teilen Wasser auf dem Wasserbade gelöst; darauf werden 3 Teile heissen 95proz. Alkohols zugesetzt. Wenn nötig, wird die klare Lösung mit Blutkohle aufgekocht und heiss filtriert. Beim langsamen Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich der Zucker in schneeweissen Kristallkrusten aus.

Das Umkristallisieren grösserer Mengen geschieht leicht in folgender Weise: der Rohzucker wird in einer Schale mit $^1/_3$ seines Gewichtes Wasser versetzt und auf dem Wasserbade zum Schmelzen gebracht. Den Sirup lässt man unter Umrühren erkalten und zur Vollendung der Kristallisation 24 Stunden (besser 2 Tage) stehen. Hierauf zerdrückt man die Kristallmasse gut, nutscht soweit als möglich ab, bringt die Kristalle in eine tarierte Reibschale und verreibt sie mit $^1/_3$ ihres Gewichtes mit 85proz. Alkohol. Durch abermaliges Abnutschen und Nachwaschen mit 90proz. Alkohol wird die Arabinose völlig weiss und rein erhalten.

Eigenschaften: Glänzende trimetrische Prismen vom Schmp. 160°. Löslich in 2,18 Teilen Wasser von 0°, 1,685 Teilen von 10°, in 238,3 Teilen 90proz. Alkohol von 9°. Für die wässerige Lösung bei $p = 10$ und $t = 18°$ ist $[\alpha]_D = +104,4°$.

d-Glukose,



Dextrose, Traubenzucker, Stärkezucker.

Die Darstellung von kristallisiertem Traubenzucker gelingt leicht nach folgender Methode von Soxhlet[1]):

Man bereitet sich zunächst eine geringe Menge von wasserfreiem Traubenzucker, die dazu bestimmt ist, bei der Darstellung einer grösseren Menge die Kristallisation rasch einzuleiten. Zu diesem Zweck versetzt man 500 ccm 90proz. Alkohol mit 20 ccm rauchender Salzsäure, erwärmt das Gemisch im Wasserbade auf 45° und trägt in 4—5 Por-

[1]) J. prakt. Chem. (2) **21** (1880) 244; s. auch: Der Stärkezucker von Michelhaus.

Eigenschaften: Nadeln vom Schmp. 130—131°. Löslich in etwa 1175 Teilen Wasser von 18,5°, in etwa 121,7 Teilen absolutem Alkohol von 19°, sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, schwer in Petroläther. Es wandelt sich beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und etwas Zinkchlorid in das α-Pentaazetat um[1]).

β-Azetobromglukose, $C_6H_7O(OC_2H_3O)_4Br$.

Als Ausgangsmaterial der Azetobromglukose benützt man die Pentaazetylglukose. Zur Umwandlung[2]) dieser werden 150 g derselben fein gepulvert mit 300 g der käuflichen Eisessig-Bromwasserstofflösung, die bei 0° gesättigt ist, übergossen, durch kräftiges Schütteln gelöst und 2 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Man verdünnt dann mit 600 ccm Chloroform und giesst unter Umrühren in 2 Liter Eiswasser. Die Chloroformschicht wird abgehoben, die wässerige Lösung nochmals mit 150 ccm Chloroform ausgezogen und die vereinigte Chloroformschicht mit 1 Liter Wasser gewaschen.

Nachdem die abermals abgehobene Chloroformlösung durch kurzes Schütteln mit Chlorkalzium bis zur völligen Klärung getrocknet ist, wird sie unter vermindertem Druck stark eingeengt. Versetzt man die konzentrierte Lösung allmählich mit Petroläther, so scheidet sich die Azetobromglukose in langen Nadeln ab. Sie wird scharf abgesaugt und mit 75 ccm Amylalkohol durch Erwärmen auf dem Wasserbade möglichst rasch gelöst. Beim raschen Erkalten kristallisieren ganz farblose Nadeln aus. Dieselben werden dann nach dem Absaugen in Eis scharf abgesaugt, vorsichtig mit Petroläther angeschlemmt, wieder scharf abgesaugt und über Natronkalk im Vakuumexsikkator aufbewahrt.

Ausbeute 76% der Theorie.

Eigenschaften: Farblose Nadeln, welche kaum löslich sind in Wasser, schwer in kaltem Ligroin. Von Azeton, Chloroform, Aether, Essigester und Benzol werden sie leicht aufgenommen. 1 g bedarf 20 ccm absoluten Alkohol zum Lösen bei Zimmertemperatur; in Methylalkohol löst sich Azetobromglukose leichter. Schmp. 88—89°.

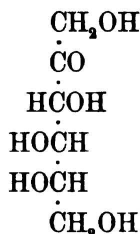
Die Verbindung ist stark rechtsdrehend, Fehlingsche Lösung wird beim Kochen sehr stark reduziert.

---

[1]) Ber. **22** (1889) 1467.

[2]) Ber. **49** (1916) 585.

d-Fruktose,



Fruchtzucker, Lävulose.

Fruktose lässt sich durch Verzuckerung von Inulin erhalten. Man verwendet dabei nach Wohl[1]) nur sehr geringe Säuremengen, und zwar für die Umwandlung von ganz reinem, aschefreiem Inulin nur 0,01% des Zuckers an Salzsäure; für Inulin bis 0,2% Aschengehalt etwa die Hälfte, für Inulin von 0,2—0,4% Aschengehalt $^4/_{10}$ der Asche an Salzsäure. Wenn der Aschengehalt des käuflichen Inulins nicht höher ist als 0,4%, so ist eine Reinigung des Produktes für die Darstellung von Lävulose überflüssig.

In einem Erlenmeyerschen Kolben von $^1/_2$ Liter Inhalt werden 50 ccm Wasser und die nach obigen Angaben auf den Aschengehalt berechnete Menge Normalsalzsäure (z. B. für 0,26% Asche 5 ccm Normalsalzsäure) gebracht und 200 g käuflichen Inulins eingeschüttet. (Es empfiehlt sich nicht, Wasser und Säure auf das bereits im Kolben befindliche Inulin zu giessen, da die geringe Flüssigkeitsmenge nicht hinreicht, das Inulin vollständig zu benetzen, so dass das am Boden liegende Inulin sehr fest anbackt.) Unter öfterem Umrühren wird die Masse in dem durch einen Kork leicht verschlossenen Kolben in siedendem Wasser erhitzt, wobei sie erweicht und sich schnell in einen dünnflüssigen Sirup verwandelt. Nach etwa halbstündiger Digestion, vom Beginn des Erweichens der ganzen Masse an gerechnet, ist die hydrolytische Spaltung bis zum Optimum vorgeschritten, und die weitere Einwirkung der Säure wird durch Einrühren von etwas überschüssigem Kalziumkarbonat beendet.

Der kaum gefärbte Sirup, in dem ev. noch einige wenige Klümpchen unverzuckertes Inulin schwimmen, wird in 1 Liter angewärmten absoluten Alkohol gegossen, die Lösung mit einer Messerspitze Blutkohle versetzt, nach 12stündigem Stehen von der geringen Menge abgeschiedenen Sirups abgegossen und filtriert. Dann wird im Vakuum bis zu dicker Sirupkonsistenz eingedampft. Nach dem Einrühren einiger Fruchtzuckerkriställchen lässt man im Vakuum über Schwefelsäure

[1]) Ber. **23** (1890) 2108.

stehen. Die Masse erstarrt dann und verwandelt sich in 2—3 Tagen in ein rein weisses, körniges Produkt.

Man löst die erstarrte Masse (oder den Sirup) nun in der 3—4fachen Gewichtsmenge absoluten Alkohols und giesst nach 12stündigem Stehen die Lösung ab. Beim Eintragen einiger Fruchtzuckerkriställchen in die klare Lösung und Reiben mit einem Glasstab beginnt sofort die Kristallisation, und nach 24 Stunden hat sich $^1/_3$, nach weiteren 3 Tagen noch $^1/_6$ des angewandten Sirups an völlig reiner, wasserfreier Lävulose abgeschieden; weitere Mengen lassen sich durch Eindampfen der farblosen Mutterlaugen bei gelinder Wärme erhalten.

Eigenschaften: Farblose Kristalle vom Schmp. 95°. In Wasser etwas schwerer löslich als Glukose. In Alkohol leichter löslich als Glukose. Stark linksdrehend. Schmeckt ebenso süss wie Rohrzucker.

Saccharose, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Zucker, Rohrzucker, Saccharum.

Rohrzucker wird in vollkommen reiner Form grosstechnisch dargestellt.

Eigenschaften: Grosse, monokline Prismen, die bei 15° in $^1/_3$ Teil Wasser löslich sind. Schwer löslich in Alkohol. Schmilzt bei 160° und erstarrt zu einer glasartigen Masse, die allmählich wieder kristallinisch wird. Auf 190—200° erhitzt, geht er über in Karamel, eine braune, nicht mehr kristallisationsfähige Masse. Spezifisches Drehungsvermögen des Rohrzuckers: $[\alpha]_D^{20} = +66{,}5^0$.

Um Zucker zu pulvern, erwärmt man den Zucker zunächst auf 60—70° und zerreibe ihn alsdann in einem erwärmtem Mörser.

Prüfung[1]).

Der Zucker muss sich in 0,5 Teilen Wasser lösen ohne Hinterlassung eines Rückstandes zu einem farb- und geruchlosen, rein süss schmeckenden Sirup. Farbstoffe, welche dem Zucker sehr häufig zugesetzt sind, bilden beim Stehen der Lösung Bodensätze. Mit Alkohol muss der Sirup in jedem Verhältnis sich klar mischen.

Die wässerige Lösung muss vollkommen neutral reagieren.

Die 5proz. Lösung darf weder mit Ammoniumoxalat (Kalziumsalze), noch mit Silbernitrat (Chloride), noch mit Bariumnitrat eine mehr als opalisierende Trübung geben.

---

[1]) Kommentar z. Deutsch. Arzneibuch, 5. Ausgabe (1910) II.

Maltose, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$.

Malzzucker, Maltobiose.

Zur Darstellung von reiner Maltose verfährt man nach Soxhlet [1]) **wie folgt:**

2 kg Kartoffelstärke werden mit 9 Liter Wasser kalt angerührt und im Wasserbade verkleistert. Nachdem der Kleister auf 60—65° abgekühlt ist, rührt man einen bei 40° bereiteten Aufguss von 120—140 g lufttrockenem Malz in den Kleister ein und erhält eine Stunde auf der angegebenen Temperatur; hierauf erhöht man letztere bis zum Kochen, filtriert heiss und dampft in flachen Schalen bis zur Sirupdicke ab. Diesen Sirup kocht man portionsweise mehrere Male mit 90proz. Alkohol aus. Nachdem man eine Portion ein- oder zweimal mit 90proz. Weingeist ausgekocht hat, extrahiert man dieselbe mit absolutem Alkohol, um eine kleine Probe eines reinen und schnell kristallisierenden Extraktes zu bekommen. Dieses letzte Extrakt wird zur dünnen Sirupdicke eingedampft und in dünner Schicht der Kristallisation überlassen. Die Kristallisation tritt gewöhnlich nach einigen Tagen ein. Die so erhaltene braune Kristallmasse dient dazu, die später zu erhaltenden Sirupe zum Kristallisieren zu bringen.

Die mit 90proz. Alkohol erhaltenen Auszüge werden, nachdem der Alkohol zum grössten Teil abdestilliert ist, zum dicken Sirup verdampft, worauf man durch Zusatz einiger Kriställchen animpft. Nach 3 bis 5 Tagen ist der dunkelbraune Sirup zu einer steifen Kristallmasse erstarrt. Man verreibt die Kristallmasse zur Beseitigung des noch anhaftenden Sirups mit Methylalkohol zu einem dünnen Brei, bringt denselben auf eine Nutsche und wäscht nach dem Absaugen einmal mit Methylalkohol nach, worauf die Kristallmasse hellgelb geworden ist. Der Waschprozess mit Methylalkohol wird einmal wiederholt, worauf man mittels 80proz. Alkohol unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmassregeln umkristallisiert. Je 100 g möglichst trocken gepresster Maltose werden mit 30 ccm Wasser im Wasserbade gelöst; hierauf wird mit 260 ccm 90proz. Alkohol versetzt, zum Sieden erhitzt und filtriert. Die Lösung darf beim Erkalten keinen Sirup ausscheiden und muss klar bleiben. Rührt man in die Lösung etwas kristallisierte Masse (einen zurückbehaltenen Rest) ein, so beginnt die Kristallbildung sehr rasch und nach öfterem Umschütteln ist die ganze Flüssigkeit in einigen Stunden zu einem dicken Kristallbrei erstarrt.

Zur weiteren Reinigung kristallisiert man zweckmässig aus Methylalkohol um. Man erhitzt 100 g lufttrockene Maltose mit 24 ccm

[1]) J. prakt. Chem. (2) 21 (1880) 276.

Wasser über freiem Feuer, bis alles zum Sirup gelöst ist, fügt 600 ccm Methylalkohol hinzu, kocht auf und filtriert. Die Kristallisation erfolgt nach einigen Stunden und geht beim Schütteln rasch vor sich.

Eigenschaften: Feine Nadeln, die ihr Kristallwasser bei 100° verlieren. Die entwässerte Maltose ist äusserst hygroskopisch. Stark rechtsdrehend.

Spez. Gew. wässeriger Maltoselösungen bei 17,5° (a = Anzahl Gramme wasserfreier Maltose in 100 ccm Lösung):

a	spez. Gew.	a	spez. Gew.	a	spez. Gew.
1	1,00393	15	1,05827	30	1,1155
5	1,01953	20	1,0774	35	1,1344
10	1,03900	25	1,0965	40	1,1532

Laktobiose, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$.

Milchzucker, Saccharum lactis.

Milchzucker wird im grossen als Nebenprodukt der Käsefabrikation gewonnen.

Zu seiner Darstellung dampft man klare Molken im Vakuum bis zur Kristallisation ein und zentrifugiert das Kristallmehl unter Waschen mit kaltem Wasser. Dann löst man das Rohprodukt in siedendem Wasser, entfärbt mit Tierkohle und lässt zur Kristallisation stehen.

Eigenschaften: Weisse, harte, rhombische Prismen, löslich bei 15° in 7 Teilen, bei 100° in 1,2 Teilen Wasser zu einer schwach süss schmeckenden, nicht sirupartigen Flüssigkeit. Unlöslich in Alkohol und Aether. Rechtsdrehend; $[\alpha]_D = 52,5°$.

Prüfung[1]).

Dieselbe erstreckt sich auf einen Gehalt von Dextrin oder Rohrzucker und beruht darauf, dass Milchzucker in Weingeist von 60% nahezu unlöslich ist, während Rohrzucker sich in demselben reichlich löst. Man lässt 1 g Milchzucker unter bisweiligem Umschütteln eine halbe Stunde mit 10 ccm verdünntem Weingeist in Berührung, alsdann filtriert man ab und versetzt das Filtrat mit einem gleichen Volumen absolutem Alkohol. Eine hiedurch eintretende Trübung zeigt Rohrzucker oder Dextrin an. Bleibt die Flüssigkeit klar, so wird der Verdampfungsrückstand bestimmt. Bei reinem Milchzucker beträgt derselbe seiner geringen Löslichkeit wegen nicht mehr als 0,03 g. Ist der Verdampfungsrückstand erheblicher, so ist die Anwesenheit von Rohrzucker wahrscheinlich.

[1]) Kommentar z. Deutsch. Arzneibuch, 5. Ausgabe (1910) II.

Stärke, $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Amylum.

Da Stärke in grossem Maßstab von der Technik fabriziert wird, ist ihre Gewinnung im kleinen nicht lohnend.

Lösliche Stärke.

Amylogen, Amylodextrin.

Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt nach Syniewski[1]) die Bildung löslicher Stärke, wenn 50 g Natriumsuperoxyd vorsichtig und portionenweise in 500 g Wasser, das gut gekühlt wird, eingetragen und diese Lösung mit 50 g Kartoffelstärke mit 500 g Wasser angerührt, versetzt wird. Die hiebei entstehende Gallerte, die mit Gasbläschen durchsetzt ist, wird dann samt dem Kolben in kaltes Wasser gestellt und von Zeit zu Zeit gerührt. Nach einer Stunde gibt man zur Lösung eine genügende Menge Alkohol von etwa 95% hinzu, wodurch eine zähe, klebrige Masse gefällt und der Ueberschuss der Lauge entfernt wird. Diese Masse wird in kaltem Wasser gelöst, die Lösung abgekühlt und dann mit Essigsäure neutralisiert. Der aus neutraler Lösung gefällte Körper wird neuerdings in Wasser gelöst und unter Abkühlung angesäuert. Nach mehrmaliger Fällung mit Alkohol und Wiederauflösen erhält man zuletzt einen Körper, der nur Spuren von Asche enthält. Die wässerige Lösung des so erhaltenen Körpers lässt man einige Zeit stehen, wobei eine geringe Menge gelblicher Flocken entsteht. Aus dieser Lösung fällt man die Stärke wieder mit Alkohol, reibt mit Alkohol ab, sammelt auf einem Filter, wäscht mit wasserfreiem Aether vollkommen aus und trocknet zuletzt im erwärmten Vakuum.

Nach Salomon[2]) erhält man lösliche Stärke durch $2^1/_2$stündiges Sieden im Salzbade von 100 g Kartoffelstärke, 1 Liter Wasser und 5 g Schwefelsäure. Die Lösung wird dann mit Bariumkarbonat abgesättigt, filtriert und etwas eingeengt, dann mit Alkohol gefällt, die Fällung in Wasser gelöst, wieder gefällt und hierauf nach nochmaliger Lösung in Wasser bis zur Sirupkonsistenz verdampft. Nach dem Erkalten setzt sich etwa nach 24 Stunden ein weißes Pulver ab, welches abfiltriert, etwas mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol, zuletzt mit Aether gewaschen wird. Bei einer Temperatur von 105° wird das Produkt getrocknet.

Nach Lintner[3]) wird eine beliebige Quantität bester Kartoffelstärke mit 7,5proz. Salzsäure gemischt, so dass die Säure über der

---

[1]) Ber. **30** (1897) 2415.

[2]) J. prakt. Chem. **28** (1883) 111.

[3]) J. prakt. Chem. (2) **34** (1886) 381.

Stärke steht. Nach 7tägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur oder 3tägigem Stehen bei 40° hat die Stärke ihre Fähigkeit, Kleister zu bilden, verloren. Die Struktur der Stärke ist aber — von vereinzelten kleinen Rissen abgesehen — unverändert geblieben. Man wäscht die Stärke durch Dekantieren mit kaltem Wasser aus, bis empfindliches Lackmuspapier keine saure Reaktion mehr anzeigt, saugt das Wasser möglichst ab und trocknet die Stärke an der Luft. Man erhält so ein Präparat, das in heissem Wasser leicht löslich ist.

Eigenschaften: Weisses, amorphes Pulver, das in heissem Wasser leicht und klar löslich ist. 2proz. Lösungen bleiben einige Tage klar oder schwach opalisierend, trüben sich aber dann. Konzentriertere Lösungen (10proz). gestehen beim Erkalten zu einer salbenartigen Masse.

Oktazetyl-Zellobiose, $C_{12}H_{14}O_{11}(C_2H_3O)_8$.

Zellobiose-okta-azetat.

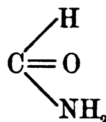
Nach Freudenberg[1]) trägt man 10 g lufttrockene Watte in ein in Kältemischung stehendes, unter starker Kühlung bereitetes Gemisch von 37 ccm Essigsäureanhydrid und 5,5 ccm konzentrierte Schwefelsäure ein. Nachdem die Watte durchtränkt ist, bleibt die Masse 1 Stunde in der Kältemischung, dann 7 Stunden in Eis und schliesslich 12 Stunden in Wasser von Zimmertemperatur stehen. Dann wird dieses entfernt. In den folgenden Tagen zerdrückt man gut die gallertartigen Klumpen und schüttelt, wenn nach 3—4 Tagen das Oktazetat zu kristallisieren beginnt, häufig um. Nach insgesamt 13 Tagen wird unter starkem Rühren in 1 Liter Wasser eingetragen, scharf abgesaugt, in 50 ccm Methylalkohol aufgerührt und mit weiteren 50 ccm Methylalkohol in Portionen durchgearbeitet und gewaschen. Ausbeute 6,7 g. Zur Reinigung wird die Lösung des Azetats in Chloroform mit Fasertonerde geklärt. nach der Filtration stark eingeengt und heiss mit 30 ccm siedendem Methylalkohol unter Rühren versetzt. Es kristallisieren 5 g Oktazetat vom Schmp. 222°. Nach Skraup[2]) steigt dieser durch weiteres Umkristallisieren aus 95proz. Alkohol oder Essigäther auf 227—228°.

Eigenschaften: Farblose Nadeln vom konstanten Schmp. 227 bis 228°, welche fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, Essigäther, Benzol und Chloroform, etwas schwerer in heissem Aether löslich sind.

---

[1]) Ber. **54** (1921) 767.
[2]) Monatsh. **22** (1901) 1011.

Formamid,



Ameisensäureamid, Methansäureamid.

Für die Darstellung von Formamid liefert folgende Vorschrift von Freer und Sherman[1]) gute Resultate:

I. Aus Ameisensäure.

Reine Ameisensäure wird mit konzentriertem Ammoniak neutralisiert. Die entstandene halbfeste Masse giesst man in einen Destillierkolben und erhitzt sie etwa 2 Stunden auf eine von 100° bis 180° allmählich steigende Temperatur. Die Dissoziation des Ammoniumformiates verhindert man, indem man einen mit Natronkalk und metallischem Natrium getrockneten Strom von Ammoniakgas ständig überleitet. Die Reaktion ist beendet, wenn bei 180° kein Wasser mehr überdestilliert. Man lässt dann die Flüssigkeit unter einem Strom von Ammoniakgas erkalten und destilliert in einer Ammoniakatmosphäre bei $^1/_2$ mm Druck. Zwischen 85 und 95° geht reines Formamid über.

II. Aus Ameisensäureäthylester.

Nach J. K. Phelps und C. D. Deming[2]) entsteht Formamid in theoretischer Ausbeute, wenn man 50 g Ameisensäureäthylester gut kühlt, mit gut gekühltem, wässerigem Ammoniak 6 Stunden stehen lässt und dann im Vakuum destilliert.

Wegen der Eigenschaft, begierig Wasser anzuziehen, muss die Verbindung unter sorgfältigem Ausschluss feuchter Luft aufbewahrt werden.

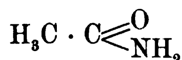
Eigenschaften: Sehr hygroskopische farblose Flüssigkeit, welche bei —1° zu einer Kristallmasse (Nadeln) erstarrt. Sdp. 85—95° (bei 0,5 mm Druck). Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Mengenverhältnissen mischbar; bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich in der Lösung freies Ammoniak.

---

1) Am. J. sci. (Sill) (4) **24** (1907) 173.

2) Am. Chem. J. **20** (1898) 225.

Azetamid,



Essigsäureamid, Aethansäureamid.

I. Aus Azetylchlorid und Ammoniak.

Man lässt nach Aschau[1]) 50 g Azetylchlorid zu 200 g stark gekühltem, 28proz. wässerigem Ammoniak fliessen, verdunstet die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur und laugt den Rückstand zweimal mit absolutem Alkohol aus. Nach dem Abdestillieren des Alkohols steigt das Thermometer rasch über 200°. Das oberhalb 205° übergehende, erstarrende Destillat wird noch einmal destilliert.

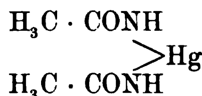
Ausbeute: 20,5 g (ca. 70% der Theorie).

II. Aus Ammoniumazetat.

1 kg Eisessig wird nach Keller[2]) unter Erwärmen mit trockenem Ammoniak gesättigt und das Reaktionsprodukt im Ammoniakstrom destilliert. Oberhalb 190° gehen als erste Ausbeute etwa 460 g Azetamid über. Der Vorlauf wird noch einmal mit Ammoniak gesättigt; er liefert bei der Destillation eine zweite Ausbeute von 170 g. Durch Wiederholung der Operation erhält man noch eine dritte Ausbeute, so dass im ganzen etwa 740 g Azetamid entstehen.

Eigenschaften: Hexagonale, in völlig reinem Zustand geruchlose Kristalle vom Schmp. 82—83°. Sdp. 222° (korr.); spez. Gew. 1,159. Leicht löslich in Wasser; zerfliesslich.

Quecksilberazetamid,



Man versetzt nach Markownikoff[3]) eine wässerige Lösung von Azetamid mit Quecksilberoxyd in geringem Ueberschuss und erwärmt die Flüssigkeit. Das Reaktionsprodukt wird aus Alkohol umkristallisiert.

Eigenschaften: Sechsseitige Prismen, welche bei ca. 195° schmelzen. Löslich in Wasser.

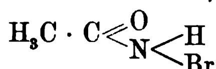
---

[1]) Ber. **31** (1898) 2347.

[2]) J. prakt. Chem. (2) **31** (1895) 364.

[3]) Z. f. Chemie **1863**, 534.

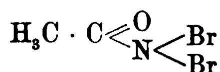
Azetbromamid,



Azetbromamid erhält man in guter Ausbeute, wenn man nach Seliwanow[1]) Brom auf Quecksilberazetamid (s. dort) einwirken lässt. Man stellt molekulare Mengen von Brom und Quecksilberazetamid nebeneinander unter eine Glasglocke, bis das Brom verdampft und die Reaktion beendet ist. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser ausgezogen und die Lösung bei höchstens 60° verdunstet. Mit einiger Vorsicht lässt sich die Verbindung aus warmem Wasser umkristallisieren.

Eigenschaften: Rechtwinklige, schöne Tafeln (beim Verdunsten der Lösung in wasserhaltigem Aether), welche 1 Mol. Kristallwasser enthalten. Im Vakuum bei 50° wird die Substanz schnell kristallwasserfrei. Die wasserhaltigen Kristalle schmelzen bei 70—80°, die wasserfreien bei 108°. Leicht löslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich mit Salzsäure unter Bildung von Azetchloramid und Brom. Zersetzt sich auch beim Kochen mit Wasser.

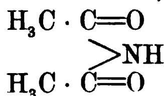
Azetdibromamid,



Man versetzt nach einer von Hantzsch[2]) modifizierten Methode A. W. Hofmanns[3]) eine verdünnte, wässerige Lösung von Azetbromamid (1 Mol.) mit Brom (1 Mol.) und fügt dann einen Ueberschuss von Sodalösung hinzu. Das Dibromamid scheidet sich dann sofort in fast reinem Zustand aus. Zur Reinigung wird die Verbindung aus warmem Wasser umkristallisiert.

Eigenschaften: Goldgelbe Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 100°. Unzersetzt löslich in warmem Wasser, Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder bei längerem Stehen der wässerigen Lösung.

Diazetamid,



Nach Hentschel[4]) werden 600 g Azetamid und 1250 g Essigsäureanhydrid $^{1}/_{2}$ Stunde am Rückflusskühler gekocht. Hierauf destil-

[1]) Ber. **26** (1893) 423.
[2]) Ber. **27** (1894) 1252.
[3]) Ber. **15** (1882) 413.
[4]) Ber. **23** (1890) 2395.

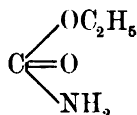
liert man alles bis 125° Uebergehende ab. Der Rückstand wird aus dem Oelbade im Vakuum rektifiziert und die unter 10 mm Druck bei ca. 108 bis 109° übergehende Hauptfraktion gesondert aufgefangen. Dieselbe liefert einen trockenen, weissen Kristallkuchen; dieser wird im etwa 10fachen Gewicht vollkommen reinen Aethers gelöst, worauf man durch Einleiten von Chlorwasserstoff das vorhandene Azetamid ausfällt. Von dem Niederschlag wird die überstehende klare Lösung dekantiert und der Rest an der Saugpumpe filtriert. Hiebei erstarrt die ätherische Lösung durch die Abkühlung zu einem dicken Brei feiner, blendend weisser Nädelchen. Man kann alles aus Aether auskristallisieren lassen, da die ätherische Lösung beim Kühlen mit Eis das Diazetamid ziemlich vollständig ausscheidet. Oder man entfernt den Aether auf dem Wasserbade. Auch in diesem Fall bleiben schöne, blendend weisse, lockere Kristallmassen im Rückstand — insgesamt etwa 300 g.

Das so erhaltene Produkt schmilzt bei 72—77° und lässt sich durch Vakuumdestillation nicht weiter reinigen. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Aether verliert es den anfänglich anhaftenden krotonsäureähnlichen Geruch und schmilzt dann bei 77,5—78°.

Man kann die Reinigung vorteilhaft auch so ausführen, dass man das von Azetamid vollkommen befreite Rohprodukt mit ganz wenig Wasser übergiesst und die Lösung auf dem Wasserbade mit etwas Bariumkarbonat so lange digeriert, bis die Feuchtigkeit nahezu entfernt ist. Der erkaltete Kuchen wird zerrieben, im Vakuum getrocknet und mit Aether ausgezogen. Nach dem Verjagen des Aethers erhält man das Produkt rein. Ein Ueberschuss von Wasser ist bei dieser Reinigungsmethode zu vermeiden.

Eigenschaften: Nadelförmige, vollkommen luftbeständige Kristalle vom Schmp. 78°. Sdp. 222,5—223,5°. Sehr leicht löslich in Wasser; in Aether und Ligroin viel leichter löslich als Azetamid. Zerfällt beim Kochen mit Wasser.

Urethan,



Karbaminsäureäthylester.

Nach Folin[1]) löst man 5 g Kaliumzyanat in der gerade hinreichenden Menge warmen, 50proz. Alkohols und fügt die klare Lösung zu einer Lösung von überschüssigem Chlorwasserstoff in starkem Al-

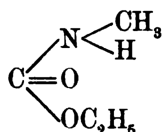
[1]) Am. Chem. J. 19 (1897) 341.

kohol. Man lässt die Mischung einen Tag lang stehen, neutralisiert den Ueberschuss von Salzsäure mit Bariumkarbonat, filtriert ab und entfernt die Hauptmenge des Alkohols durch Abdestillieren. Den Rest lässt man bis zur Trockenheit im Vakuumexsikkator eindunsten. Der Rückstand wird mit Aether ausgezogen, die Lösung getrocknet und destilliert.

Ausbeute 3,3 g (60% der Theorie).

Eigenschaften: Blättchen vom Schmp. 49—50°. Sdp. 180°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, sehr schwer in Ligroin.

Methylurethan,



Man lässt nach Schreiner[1]) eine starke wässerige Lösung von Methylamin nach und nach in kleinen Mengen in Chlorameisensäureäthylester einfliessen. Es tritt anfangs eine sehr heftige Reaktion ein, die durch Kühlung gemässigt werden muss. Sehr bald aber lässt die Heftigkeit der Einwirkung nach, und es scheiden sich unter schwacher Grünlichfärbung des Gemenges ölige Tropfen aus, welche sich mehr und mehr ansammeln und zuletzt eine vollständig gesonderte Schicht bilden, die auf einer anderen schwimmt. Die untere Schicht ist eine wässerige Lösung von salzsaurem Methylamin, während die obere im wesentlichen aus Methylurethan besteht. Sie wird abgehoben und mehrmals rektifiziert.

Nach Pechmann[2]) liefert die erhaltene wässerige Schicht eine zweite, ebenso grosse Menge Urethan, wenn sie mit so viel Chlorameisensäureester, als vorher verarbeitet wurde, und hierauf allmählich und unter Schütteln so lange mit 25proz. Natronlauge versetzt wird, bis bleibende alkalische Reaktion eingetreten ist.

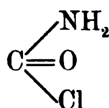
Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 170°. Reagiert neutral und riecht nicht unangenehm ätherisch. Wenig löslich in Wasser, mischbar mit Aether.

---

[1]) J. prakt. Chem. (2) **21** (1880) 124.

[2]) Ber. **28** (1895) 855.

Karbaminsäurechlorid,



Harnstoffchlorid.

Für die Darstellung von Harnstoffchlorid geben Gattermann und Schmidt[1]) folgende Vorschrift:

Man leitet in einem 200—300 ccm fassenden Fraktionierkolben über 20—30 g getrockneten Salmiak bei einer Temperatur von ca. 400° einen mässig starken Strom von Phosgen. Die Erhitzung nimmt man in einem metallenen Luftbade vor, welches durch einen Deckel mit Einschnitt verschlossen ist. Um die Stärke des Phosgenstromes kontrollieren zu können, lässt man dieses Gas eine mit Schwefelsäure beschickte Waschflasche passieren. Um Verstopfung des Apparates zu verhindern, muss sowohl die an die Kugel des Fraktionierkolbens sich anschliessende Röhre als auch die Kondensationsröhre möglichst weit sein, und letztere dicht über dem Luftbaddeckel an erstere angesetzt sein. Ferner muss die Operation an einem nicht zu hellen Ort ausgeführt werden; unter allen Umständen ist wenigstens das direkte Sonnenlicht vom Apparate fernzuhalten. Um eine Zersetzung des gebildeten Chlorides im Kondensationsrohr durch eine zu hohe äussere Temperatur zu verhüten, empfiehlt es sich, dieses Rohr mit einem Wasserkühlmantel zu umgeben oder wenigstens durch Auflegen öfters zu erneuernder feuchter Tücher zu kühlen.

Es destilliert unter den beschriebenen Arbeitsbedingungen eine farblose Flüssigkeit über, welche in einer doppelt tubulierten Vorlage, die durch gut schliessende Korke einerseits mit dem Fraktionierkolben, andererseits mit einem gut wirkenden Abzug verbunden ist, angesammelt wird. Bei hoher Lufttemperatur empfiehlt es sich, auch diese Vorlage etwas abzukühlen.

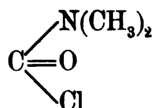
Die Ausbeute ist sehr abhängig von kleinen Zufälligkeiten. Man erhält im günstigsten Fall in der Stunde 10—12 g des Chlorides.

Eigenschaften: Aeusserst heftig riechende Flüssigkeit, die zuweilen in langen Säulen vom Schmp. 50° kristallisiert. Siedet bei 61—62° unter partieller Zersetzung in Salzsäure und Zyamelid. Unter Abschluss von Feuchtigkeit hält sich die Substanz bei niedriger Temperatur längere Zeit unzersetzt; schon bei mittlerer Temperatur tritt rasche Zersetzung ein. Wird von Wasser stürmisch in Salmiak und Kohlensäure zersetzt; mit Alkohol entstehen Karbaminsäure- und Allophansäureester.

---

[1]) Ann. **244** (1888) 30.

Dimethylkarbaminsäurechlorid,

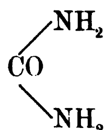


Dimethylharnstoffchlorid.

Man leitet nach Michler und Escherich[1]) in 2 Liter trockenes Benzol unter guter Kühlung Phosgen bis zur Sättigung ein und sättigt dann mit trockenem Dimethylamin. Diese Operationen werden mehrmals abwechselnd wiederholt. Dann wird das Benzol abdestilliert und der ölige Rückstand mit Eiswasser möglichst rasch gewaschen, sofort mit Chlorkalzium getrocknet und mehrmals destilliert.

Eigenschaften: Wasserklare Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch, welche bei 165^{0} unzersetzt siedet. Leicht löslich in Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Wird durch Wasser unter Kohlensäureentwicklung allmählich zersetzt.

Harnstoff,



Karbamid.

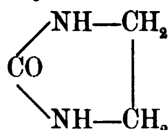
Zur Darstellung von Harnstoff verfährt man nach H. Erdmann[2]) folgendermassen:

Der aus 200 g wasserfreiem Ferrozyankalium erhaltene chromoxydhaltigen Fritte, wie sie bei der Bereitung von Kaliumzyanat (s. dort) entsteht, wird das Kaliumzyanat durch Zerreiben mit kaltem Wasser in einer Reibschale entzogen. Die erhaltene wässerige Lösung wird unter Zusatz einer konzentrierten Lösung von 150 g Ammoniumsulfat unter Umrühren auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft. Den Rückstand zieht man mit Alkohol aus, nach dessen Verdunsten der Harnstoff hinterbleibt. Denselben kristallisiert man aus 700—800 ccm Amylalkohol um. Aus der Mutterlauge lässt sich noch etwas reines Harnstoffnitrat isolieren. Man dampft die Flüssigkeit ab, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, neutralisiert mit Salpetersäure und isoliert das schwer lösliche und gut kristallisierende Harnstoffnitrat.

Von Zyankalium ausgehend, kann man nach Reychler[3]) so verfahren, dass man eine Lösung von 1 Teil desselben mit einer ver-

[1]) Ber. 12 (1879) 1163.
[2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.
[3]) Bull. soc. Chim. (3) 9 (1893) 427.

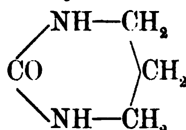
Aethylenharnstoff,



Die Verbindung entsteht nach E. Fischer und Koch [1]) bei 6stündigem Erhitzen von reinem Aethylendiamin (1 Mol.) und Kohlensäurediäthylester (1 Mol.) im geschlossenen Rohr auf 180°. Man erhält weisse Nadeln, die aus heissem Chloroform umkristallisiert und im Vakuum getrocknet werden.

Eigenschaften: Farblose Nadeln vom Schmp. 131°; leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, schwer löslich in Aether.

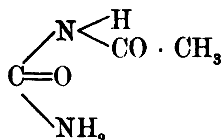
Trimethylenharnstoff,



Man erhitzt nach E. Fischer und Koch [2]) 74 Teile (1 Mol.) trockenes Trimethylendiamin mit 118 Teilen (1 Mol.) Kohlensäurediäthylester 6 Stunden im geschlossenen Rohr im Oelbade auf 180°. Beim Erkalten scheidet sich aus der Flüssigkeit eine reichliche Menge von feinen weissen Nadeln aus. Dieselben werden abfiltriert und aus heissem Alkohol umkristallisiert. Aus der ersten Mutterlauge erhält man durch Eindampfen eine weitere aber weniger reine Kristallisation derselben Verbindung.

Eigenschaften: Farblose Nadeln vom Schmp. 260°. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol; unlöslich in Aether.

Azetylharnstoff,

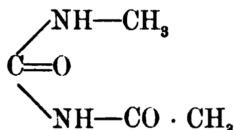


Man erwärmt nach Moldenhauer [3]) molekulare Mengen von Harnstoff und Azetylchlorid am Rückflusskühler. Die Masse schmilzt zu einer zähen Flüssigkeit zusammen, die nach dem Erkalten erstarrt. Sie wird mehrmals aus heissem Wasser umkristallisiert.

[1]) Ann. **232** (1886) 227.
[2]) Ann. **232** (1886) 224.
[3]) Ann. **94** (1855) 100.

Eigenschaften: Mikroskopische Nädelchen, welche gegen 212° schmelzen. Löslich in 10 Teilen heissem Alkohol und in ca. 100 Teilen kaltem. In heissem Wasser leichter löslich als in Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen in Azetamid und Zyanursäure.

a,b-Methylazetylharnstoff,



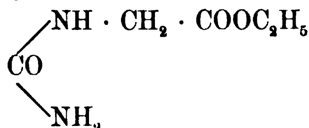
Man mischt nach A. W. Hofmann[1]) 10 Gewichtsteile Azetamid mit 13,5 Teilen Brom, wobei Lösung eintritt. Zu der in kaltem Wasser stehenden Lösung wird dann in kleinen Portionen eine verdünnte Natron- oder Kalilauge (von etwa 10% Alkaligehalt) gesetzt, bis sie eine gelbe Farbe angenommen hat. Erwärmt man jetzt die Flüssigkeit gelinde auf dem Wasserbade, so beginnt sie schon nach wenigen Augenblicken sich zu röten. Man fährt dann mit dem Alkalizusatz fort, bis die wieder gelb gewordene Lösung sich beim Stehen nicht mehr rötet. Wenn sich die Flüssigkeit auf Alkalizusatz vollständig entfärbt, so ist die Reaktion zu Ende. Ueberlässt man nun die Lösung sich selbst, oder verdampft man sie, wenn die Alkalilösung ziemlich verdünnt war, auf dem Wasserbade, so schiessen grosse, farblose, prismatische Kristalle an, mit denen die Flüssigkeit sich schliesslich vollkommen erfüllt.

Durch Absaugen der Mutterlauge und Umkristallisieren aus siedendem Wasser erhält man die Verbindung rein. Ausbeute bis zu 80% des angewandten Azetamids.

Es empfiehlt sich, in einer Portion nicht zu grosse Mengen Azetamid zu verarbeiten.

Eigenschaften: Prismatische Kristalle (aus Wasser), welche bei 180° schmelzen. In kaltem Wasser mässig, in heissem reichlich löslich. Die Verbindung zersetzt sich wenige Grade oberhalb des Schmelzpunktes.

Hydantoinsäureäthylester,



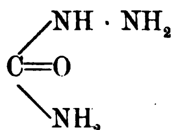
Nach Harries und Weiss[2]) vermischt man molekulare Mengen salzsauren Glykokolesters und möglichst frisch nach Erd-

[1]) Ber. **14** (1881) 2725.
[2]) Ber. **33** (1900) 3418.

mann bereiteten reinen Kaliumzyanats (s. dort) in gesättigten wässerigen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur. Nach kurzer Zeit scheidet sich der Hydantoinester in weissen Kristallnadeln aus. Zur Entfernung geringer Mengen von Chlorkalium kristallisiert man aus 4 Teilen absoluten Alkohols um. Ausbeute 90% der Theorie.

Eigenschaften: Weisse, vieleckige Kristalle (aus Alkohol) oder derbe Nadeln (aus heissem Wasser) vom Schmp. 135°. Leicht löslich in heissem Wasser; unlöslich in Aether.

Semikarbazid,



Karbaminsäurehydrazid.

I. Salpetersaures Semikarbazid aus Nitroharnstoff.

Semikarbazidsalze lassen sich durch Reduktion von Nitroharnstoff erhalten. Dabei entsteht als erstes Reduktionsprodukt der äusserst zersetzliche Nitrosoharnstoff, der fast momentan unter Stickstoffentwicklung zerfällt. Um befriedigende Ausbeuten an Semikarbazid zu erhalten, muss man deshalb die Reduktion so ausführen, dass der Nitrosoharnstoff sofort weiter reduziert wird, was nach J. Thiele und Heuser[1]) in folgender Weise geschieht:

250 g roher Nitroharnstoff werden mit 1700 ccm konzentrierter Salzsäure und etwas Eis angerührt. Man trägt das Gemisch in kleinen Portionen (namentlich anfangs) in einen Brei von Eis und überschüssigem Zinkstaub unter gutem Umrühren ein, indem man darauf achtet, dass die Temperatur stets auf ca. 0° gehalten wird. Um nicht durch anhaltenden Zusatz von Eis eine zu grosse Flüssigkeitsmenge zu erhalten, nimmt man die Reaktion vorteilhaft in einem emaillierten Blechtopfe vor, der durch eine Kältemischung gekühlt wird. Wenn aller Nitroharnstoff eingetragen ist, lässt man noch kurze Zeit stehen, saugt ab, sättigt das Filtrat mit Kochsalz unter Zusatz von 200 g Natriumazetat und gibt schliesslich noch 100 g Azeton hinzu.

Nach mehrstündigem Stehen in Eis (oder besser in Kältemischung) scheidet sich ein kristallinischer Niederschlag aus, welcher aus einer schwer löslichen Verbindung von Chlorzink mit Azetonsemikarbazon, $[(CH_3)_2 = C = N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2]_2ZnCl_2$, besteht. Derselbe wird mit Kochsalzlösung, dann mit wenig Eiswasser gewaschen. Die Ausbeute an demselben schwankt zwischen 40 und 50% der Theorie.

[1]) Ann. 288 (1895) 312.

Zur Zerlegung wird die Verbindung mit überschüssigem konzentrierten Ammoniak digeriert (350 ccm auf 200 g Zinkverbindung) und nach einigem Stehen filtriert. Das Filtrat enthält alles Zink, der Rückstand ist Azetonsemikarbazon, welches nach folgender Vorschrift Thieles[1]) auf Semikarbazidsalze zu verarbeiten ist: Je 10 g Azetonsemikarbazon werden in 15 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) unter Kühlung eingetragen, dann durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbade völlig gelöst. Durch Aetherzusatz fällt das entstandene Nitrat des Semikarbazids als weisses Pulver aus.

Eigenschaften: Weisses, in Wasser sehr lösliches Kristallpulver, welches aus Wasser in wasserhaltigen Prismen, aus Alkohol, in welchem es schwer löslich ist, wasserfrei vom Schmp. 123° (schmilzt unter Zersetzung) kristallisiert.

II. Salzsaures Semikarbazid aus Hydrazinhydrat und Kaliumzyanat.

Nach J. Thiele und Stange[2]) werden 13 g Hydrazinsulfat in 100 ccm Wasser gelöst, mit 5,5 g trockener Soda neutralisiert, nach dem Erkalten mit einem sehr geringen Ueberschuss von Kaliumzyanat (8,8 g) versetzt und über Nacht stehen gelassen. Es scheidet sich eine sehr geringe Menge von Hydrazodikarbonsäureamid, $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ ab, die sich beim Ansäuern mit Schwefelsäure noch etwas vermehrt. Das saure Filtrat wird einige Zeit mit Benzaldehyd geschüttelt, der entstehende Niederschlag von Benzylidensemikarbazid abgesaugt und durch Aether von beigemengten Spuren Benzalazin und überschüssigem Benzaldehyd befreit. Ausbeute beinahe theoretisch.

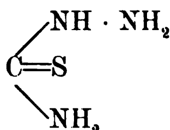
Um aus der Benzylidenverbindung salzsaures Semikarbazid zu erhalten, befeuchtet man die von Wasser nur sehr schwer benetzbare Benzaldehydverbindung mit Alkohol und erwärmt sie mit ihrem doppelten Gewicht starker Salzsäure vorsichtig auf dem Wasserbade bis zur völligen Zersetzung. Man schüttelt dann einige Male mit Benzol oder Toluol aus, um den Benzaldehyd zu entfernen. Die wässerige Schicht scheidet beim Erkalten einen grossen Teil des salzsauren Semikarbazides ab. Zur Gewinnung des Restes übergiesst man die Mutterlauge mit etwa dem gleichen Volumen Aether und leitet unter Abkühlung Chlorwasserstoff ein bis zur Sättigung.

Ausbeute 89% der Theorie (berechnet auf das angewandte Hydrazinsulfat).

Eigenschaften: Grosse Prismen, die bei 173° unter Zersetzung schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser (mit saurer Reaktion), unlöslich in Alkohol und Aether.

[1]) Ann. **283** (1894) 21.
[2]) Ber. **27** (1894) 32.

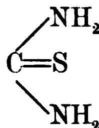
Thiosemikarbazid,



50 g des käuflichen Hydrazinsulfates (1 Mol.) werden nach M. Freund und A. Schander[1]) mit 200 ccm Wasser übergossen, erwärmt und dazu 27 g ($^1/_2$ Mol.) kalziniertes Kaliumkarbonat gegeben. Unter Entweichen von Kohlensäure entsteht das in Wasser leicht lösliche neutrale Hydrazinsulfat und schwefelsaures Kalium. Man fügt dann 40 g (1 Mol.) Rhodankalium hinzu, kocht einige Minuten, setzt dann zur vollständigen Abscheidung des bereits in reichlicher Menge auskristallisierten Kaliumsulfates 200—300 ccm heissen Alkohol hinzu und saugt scharf ab. Das Filtrat, welches das gebildete rhodanwasserstoffsaure Hydrazin enthält, wird erst durch Erhitzen von Alkohol befreit und dann in offener Schale über freiem Feuer unter beständigem Rühren sehr heftig eingekocht, bis die sirupöse Masse stark Blasen zu werfen beginnt. Sollte die Zersetzung zu heftig werden, so kann man die Reaktion durch Zusatz von kaltem Wasser mässigen. Beim Erkalten erstarrt die eingekochte Masse zu einem Brei von Kristallen des Thiosemikarbazides. Nachdem man etwas Wasser zugefügt hat, wird abgesaugt und das Filtrat, in welchem noch reichliche Mengen nicht umgesetzten Rhodanates vorhanden sind, wiederum zum Sirup eingekocht. Durch 5—6malige Wiederholung der Operation und jedesmalige Verarbeitung des Filtrates gelingt es, ca. 25 g rohen Thiosemikarbazides, d. h. 70% der theoretischen Ausbeute zu erhalten.

Eigenschaften[2]): Weisse, lange, derbe Nadeln, welche bei 181—183° schmelzen.

Sulfoharnstoff,



Thioharnstoff; Sulfokarbamid.

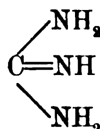
Man erhitzt nach Claus[3]) rohes Rhodanammonium in einer emaillierten Eisenschale über freier Flamme, bis der entstehende Schaum kleinblasig und gelbgefärbt ist und eine lebhafte Entwicklung von Ammoniak-, Schwefelwasserstoff- und Schwefelkohlenstoffdämpfen eintritt.

[1]) Ber. **29** (1896) 2500.
[2]) Ber. **28** (1895) 946.
[3]) Ann. **179** (1875) 113.

Man unterbricht dann das Erhitzen und giesst, um schnelle Abkühlung zu erzielen, in die noch schmelzend heisse Masse kaltes Wasser nach und nach ein, bis dabei kein Aufschäumen mehr erfolgt. Um das noch vorhandene Rhodanammonium zu entfernen, wäscht man den erstarrten Kristallkuchen wiederholt mit starkem Alkohol aus, nimmt dann den in dieser Weise sorgfältig gereinigten Rückstand in der geeigneten Menge heissen Wassers auf (es hinterbleiben, wenn die Schmelzoperation richtig geleitet war, nur geringe Mengen unlöslicher Produkte) und filtriert. Beim Erkalten scheidet sich der Sulfoharnstoff in fast reinen, dicken Kristallen aus.

Eigenschaften: Dicke rhombische Kristalle vom Schmp. 172° und vom spez. Gew. 1,406. 1 Teil löst sich in etwa 11 Teilen kalten Wassers. Fast unlöslich in kaltem Alkohol und in Aether.

Guanidin,



Imidoharnstoff.

I. Guanidinrhodanid, $CH_5N_3 \cdot CNSH$.

Nach einer von H. Erdmann[1]) angegebenen Ausführungsform einer von Volhard[2]) stammenden Methode verfährt man folgendermassen:

In einem 5 Liter fassenden, verschliessbaren Porzellantopf oder emaillierten Eisentopf werden 2 kg gut getrocknetes Rhodanammonium 20 Stunden lang im Oelbade auf 180—190° erhitzt. (Genaues Einhalten dieser Temperatur ist von Bedeutung!) Die Temperatur des Oelbades selbst beträgt 190—200°. Die entweichenden Gase, welche aus Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Schwefelkohlenstoff bestehen, werden durch ein 10—15 mm weites Glasrohr in eine etwa 3—4 Liter fassende Waschflasche geleitet, in der sich 1 Liter Wasser befindet. Die hier nicht absorbierten oder verdichteten Gase führt man in die untere Oeffnung eines brennenden Bunsenbrenners.

Nach Beendigung der Reaktion besteht der Rückstand aus 1460 bis 1470 g hellgrün gefärbtem, kristallinisch erstarrtem Guanidinrhodanid (welches zur Darstellung von Nitroguanidin nicht weiter gereinigt werden muss). In der Vorlage hat sich schwefelammoniumhaltiges Wasser und Schwefelkohlenstoff angesammelt.

---

1) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.
2) J. prakt. Chem. (2) 9 (1874) 15.

Zur Reinigung löst man je 200 g des Produktes in 40 ccm heissem Wasser. Das beim Erkalten wieder ausgeschiedene Salz wird abgesaugt und auf einem Tonteller getrocknet.

Eigenschaften: Grosse Blätter vom Schmp. 118°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. 100 Teile Wasser lösen bei 0° 73 Teile, bei 15° 135 Teile.

II. Guanidinkarbonat, $[CH_5N_3]_2 \cdot H_2CO_3$.

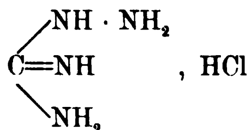
Nach Volhard[1]) werden 84 g Kaliumbikarbonat in 50 ccm siedendes Wasser eingetragen und auf dem Gasofen bis zur beginnenden Kristallhaut eingedampft. Hiezu gibt man eine heisse Lösung von 100 g umkristallisiertem Guanidinrhodanid und dampft im Trockenschrank bei 100° möglichst weit ein.

Der Rückstand wird am Rückflusskühler mit 200 ccm Alkohol im Sieden erhalten. Die Stärke des Alkohols richtet sich nach dem Grad des Eindampfens; man wählt Alkohol von 92%, wenn das Abdampfen bis zur völligen Trockene fortgesetzt ist. (Rhodankalium braucht etwa $2^1/_2$ Teile kochenden Weingeist von 92% zur Lösung.) Das kohlensaure Guanidin bleibt ungelöst zurück; es wird heiss abfiltriert und mit Weingeist von 92% sorgfältig gewaschen. Nach dem Trocknen bleibt ein weisser, pulveriger Rückstand, der bis auf eine minimale Spur von kohlensaurem Kalium aus reinem kohlensaurem Guanidin besteht. Durch einmalige Kristallisation aus wenig Wasser wird es in kleinen Kristallen rein erhalten.

Die Ausbeute beträgt 70% des aus der angewendeten Menge Rhodanguanidins berechneten kohlensauren Salzes.

Eigenschaften: Quadratoktaeder oder tetragonale Säulen, welche leicht löslich sind in Wasser, unlöslich in Alkohol. Spez. Gew. 1,238—1,251. Gibt beim Glühen auf dem Platinblech Mellon.

Amidoguanidinchlorhydrat,



Nach J. Thiele[2]) werden 208 g Nitroguanidin (1 Mol.) mit 700 g Zinkstaub und so viel Wasser und Eis vermischt, dass ein dicker Brei entsteht. In diesen trägt man unter Umrühren 124 g käuflichen Eisessig, der zuvor mit etwa seinem gleichen Volumen Wasser verdünnt

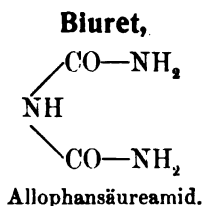
[1]) J. prakt. Chem. (2) **9** (1874) 15.
[2]) Ann. **270** (1892) 23.

ist, ein, und sorgt durch reichliches Zugeben von Eis, dass die Temperatur währenddessen 0° nicht überschreitet. Wenn alle Essigsäure eingetragen ist, was in 2—3 Minuten geschehen sein kann, lässt man die Temperatur freiwillig langsam auf 40° steigen. Die Flüssigkeit wird dabei dick und nimmt eine gelbe Farbe an. Man erhält bei 40—45°, bis eine Probe mit Ferrosalz und Natriumhydroxyd keine Rotfärbung mehr zeigt. Zum Schluss tritt gewöhnlich eine Gasentwicklung ein und es steigt ein grossblasiger Schaum an die Oberfläche.

Man filtriert ab, versetzt das mit den Waschwässern vereinigte Filtrat mit 25 ccm konzentrierter Salzsäure und dampft zuerst über offenem Feuer, zuletzt auf dem Wasserbade soweit als möglich ein, versetzt mit Alkohol und dampft abermals zur Entfernung des Wassers ein. Der Rückstand wird mit Alkohol ausgekocht, wobei etwas Salmiak zurückbleibt; das Filtrat scheidet beim Erkalten gelbliche Krusten von salzsaurem Amidoguanidin ab, das durch Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle rein erhalten wird. Die Mutterlaugen liefern durch Eindampfen noch etwas desselben Salzes, bei weiterem Konzentrieren schiesst salzsaures Guanidin an.

Eigenschaften: Grosse dicke Prismen, welche bei 163° schmelzen (geringe Spuren von anhaftendem Wasser drücken den Schmelzpunkt sehr herunter). Ausserordentlich leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol; unlöslich in Aether.

Biuret,



Allophansäureamid.

Nach J. Thiele und Uhlfelder[1]) erhitzt man 50 g Harnstoff im Schwefelsäurebade in einem trockenen Kölbchen. Sobald die Badtemperatur 140° erreicht hat, leitet man in das Kölbchen Chlorgas ein. Alsbald tritt Gasentwicklung ein, so dass die ganze Masse ins Schäumen gerät. Nach ungefähr einer Stunde beginnt die Schmelze wieder sich zu verdicken. Sobald sie ein breiiges und teigartiges Aussehen angenommen hat, wird das Einleiten von Chlor unterbrochen. (Die Temperatur soll während des Einleitens nicht höher als bis 145 bis 150° steigen.) Nun wird der Inhalt des Kölbchens in heissem Wasser gelöst und das Biuret durch Zusatz von Bleiessig von der vorhandenen Zyanursäure befreit, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit und

[1]) Ann. **303** (1898) 95 Anm.

eingedampft. Das Biuret wird dann aus Wasser, zuletzt aus verdünntem Ammoniak umkristallisiert.

Ausbeute 24 g reines Biuret.

Eigenschaften: Lange farblose Nadeln (aus Wasser, die 1 Mol. Kristallwasser enthalten und bei 190° unter Zersetzung schmelzen. Wasserfrei kristallisiert die Verbindung aus Alkohol in grossen Blättern. 1 Teil Biuret löst sich in 80,25 Teilen Wasser von 0°, in 64,93 Teilen bei 15° und in 2,22 Teilen bei 106°. Zerfällt beim Erhitzen in Ammoniak und Kohlensäure.

Imidokohlensäurediäthylester, $HN : C : (OC_2H_5)_2$.

Imidokohlensäureester kann durch Reduktion von Chloriminokohlensäureester (siehe dort) erhalten werden. Nach Houben und E. Schmidt[1]) wird das Verfahren folgendermassen ausgeführt:

148 g Arsentrioxyd und 400 g Aetzkali werden in 1600 ccm Wasser gelöst, mit Eis-Kochsalz abgekühlt und in einem 3 Liter-Scheidetrichter mit 200 g Chloriminokohlensäureester versetzt; es wird tüchtig durchgeschüttelt und durch zeitweilige Zugabe von Eisstücken die auftretende Erwärmung verhindert. Hat sich aller Chloriminoester in ein auf der Oberfläche sich ansammelndes Oel verwandelt und löst sich eine Probe dieses Oeles vollkommen in Wasser auf, so ist die Reduktion beendet. Die aus dem Hydrat des Iminokohlensäureesters, Wasser und Urethan bestehende Oelschicht wird abgenommen, die wässerige Schicht ev. nach erneuter Zugabe von Kalilauge, welche die Ausscheidung der Reaktionsprodukte fördert — viermal ausgeäthert, der Extrakt mit der Oelschicht vereinigt und die Lösung mehrmals unter Eiskühlung mit festem Aetzkali geschüttelt. Dabei scheiden sich jedesmal starke Wasser- bzw. Kalilauge-Schichten ab, von denen 3- bis 4mal abgehoben werden muss. Scheidet sich auf erneuten Zusatz von Aetzkali nichts mehr ab, so giesst man die Lösung auf wasserfreies Natriumsulfat und unterwirft sie nach 12stündigem Stehen der fraktionierten Destillation im Vakuum.

Bei 12 mm Druck und 40° geht der Imidoester als farblose Flüssigkeit über (gute Kühlung der Vorlage ist zur völligen Kondensierung nötig!).

Ausbeute 80 g (52% der Theorie). Durch wiederholte Rektifikation im Vakuum wird er von den letzten Spuren des Urethans, das ca. 20% höher siedet, befreit.

Eigenschaften: Der reine Ester bildet eine stark basisch riechende, wasserhelle Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,9637 bei 22°. Er

[1]) Ber. **46** (1913) 2454.

ist in kaltem Wasser (unter Hydratbildung) leichter löslich als in warmem. Durch Kalilauge wird er aus seinen wässerigen Lösungen abgeschieden und langsam zersetzt, durch wässerige Säuren rasch in Diäthylkarbonat verwandelt. Leitet man Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung, so erhält man ein ziemlich beständiges Chlorhydrat.

Chlorimidokohlensäureester, $Cl \cdot N : C(OC_2H_5)_2$.

Man erhält Chlorimidokohlensäureester nach T. Sandmeyer[1]) in folgender Weise:

In eine mit 200 g Alkohol vermischte Lösung von 80 g Aetznatron und 80 g Zyankalium (96—98proz.) in 600 g Wasser wird Chlor unter Kühlung eingeleitet. Nach einiger Zeit scheidet sich an der Oberfläche eine farblose, stark alkalisch reagierende Oelschicht ab, die anfänglich aus einem Gemisch von Alkohol und Imidokohlensäureester besteht und deshalb mit Wasser sich leicht mischt. Das Einleiten des Chlors wird unter häufigem Umrühren der Lösung so lange fortgesetzt, bis rotes Lackmuspapier von der Flüssigkeit eben nicht mehr gebläut wird. Länger darf die Chlorierung nicht dauern, weil sonst unter Zersetzung und Gelbfärbung des gebildeten Esters der Geruch nach Chlorstickstoff auftritt; aber auch kürzer darf sie nicht sein, weil sonst die Ausbeute sehr gering ist. Je nach der Stärke der Kühlung scheidet sich an der Oberfläche ein Kristallbrei oder eine Oelschicht ab, die nun auf Zusatz von kaltem Wasser, statt wie anfänglich sich zu lösen, sofort kristallisiert. Durch Umkristallisieren der mit Wasser gewaschenen und abgepressten Kristalle aus Aether, wobei die ätherische Lösung mit Kali getrocknet wird, erhält man 45—50 g des reinen Produktes.

Nach Houben und E. Schmidt[2]) ist gute Kühlung mit Eis-Kochsalz und Turbinieren der Flüssigkeit während des Einleitens von Chlor von wesentlicher Bedeutung.

Will man den Ester aufbewahren, so übergiesst man ihn in einer Pulverflasche mit verdünnter Sodalösung oder lässt ihn, auf einem Tonteller ausgebreitet, in schwach evakuiertem Exsikkator über Aetzkali und Phosphorpentoxyd stehen. Andernfalls bemerkt man in wenigen Tagen starke Zersetzung in Chloramin und Kohlensäureester, selbst wenn man das Präparat in einem zugeschmolzenen Gefäss aufbewahrt hat.

Eigenschaften: Grosse, derbe, farblose Prismen vom Schmp. 39°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Die

---

[1]) Ber. **19** (1886) 862.
[2]) Ber. **46** (1913) 2452.

Substanz besitzt einen eigentümlichen, reizenden Geruch. Sie siedet unter 12 mm Druck unzersetzt bei 78—80°. Sie ist sehr empfindlich gegen wässerige Säuren, von denen sie in Kohlensäureester und Chloramin gespalten wird. Gegen Alkalien ist sie überraschend beständig.

Hydrazinkarbonsäuremethylester, $H_2N \cdot NH \cdot COOCH_3$.

Die Darstellung von Hydrazinkarbonsäuremethylester gestaltet sich nach Diels und Fritzsche[1]) folgendermassen:

Zu einer Lösung von 25 g Chlorkohlensäuremethylester in 75 ccm Methylalkohol lässt man unter Eiskühlung und unter beständigem Umschütteln eine Lösung von 12 g Hydrazinhydrat in 25 ccm Methylalkohol ziemlich schnell hinzutropfen. Schon nach wenigen Augenblicken beginnt sich Hydrazinchlorhydrat abzuscheiden, während das gleichzeitig entstehende Hydrazinkarbonsäuremethylesterchlorhydrat in Lösung bleibt. Ist alles Hydrazin zugetropft, so lässt man das Gemisch zur Vervollständigung der Reaktion noch $^1/_2$ Stunde bei Zimmertemperatur stehen, filtriert dann ab und dampft das methylalkoholische Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Trockene ein. Die zurückbleibende Kristallmasse (20 g) wird aus 50 ccm absolutem Alkohol umkristallisiert. Hiebei scheidet sich das Reaktionsprodukt beim langsamen Abkühlen der alkoholischen Lösung in Form irisierender farbloser Blättchen ab. Die Ausbeute beträgt 9—10 g. Beim Eindampfen des alkoholischen Filtrates scheiden sich nach dem Abkühlen abermals 5 g des reinen salzsauren Hydrazinesters aus. Schmp. des Salzes 160°.

Die freie Base wird erhalten, wenn man 2,25 g festes Kaliumhydroxyd in der gleichen Menge Wasser löst und die gut gekühlte Lauge in einer Portion zu 5 g fein gepulvertem Chlorhydrat des Esters zufügt. Das hiebei entstehende Gemisch von Kaliumchlorid und Hydrazinkarbonsäuremethylester wird sofort mit 150 ccm absolutem Aether $^1/_4$ Stunde geschüttelt. Nach dem Abgiessen der ätherischen Lösung wird das Ausschütteln noch zweimal mit je 150 ccm absolutem Aether wiederholt, bis alles Wasser von dem Aether aufgenommen ist und das anfangs schmierig-ölige Kaliumchlorid pulverig zu Boden sinkt. Dann vereinigt man die ätherischen Extrakte, destilliert den Aether bis auf 20 ccm ab und dunstet den Rest des Aethers bei gewöhnlicher Temperatur ein. Hiebei scheidet sich auf Zusatz einiger Impfkristalle der Ester in prachtvollen, oft zu Büscheln vereinigten Prismen aus. Zur nochmaligen Reinigung kann das Produkt leicht aus viel Aether oder Benzol umkristallisiert werden. Auch gelingt es, den Ester im Vakuum

[1]) Ber. **44** (1911) 3022.

unter 12 mm Druck bei 108° unzersetzt zu destillieren, wobei das farblose Destillat in der Vorlage sofort zu langen, dicken Prismen erstarrt.

Ausbeute 3,3 g (92% der Theorie).

Eigenschaften: Der Ester schmilzt bei 63° und zeigt in wässeriger Lösung ganz schwach alkalische Reaktion. Er ist mit Wasserdämpfen flüchtig, löst sich leicht in Wasser, Aethyl- und Methylalkohol, schwer in absolutem Aether und Benzol, und ist fast unlöslich in Petroläther.

Das Chlorhydrat des Esters schmilzt bei 160°. Es zeigt in wässeriger Lösung stark saure Reaktion und ist leicht löslich in Wasser und Methylalkohol, schwer löslich in kaltem, absolutem Alkohol, unlöslich in Aether und Petroläther.

Hydrazodikarbonsäuredimethylester, $H_3COOC \cdot HN \cdot NH \cdot COOCH_3$.

Nach Diels und Fritzsche[1]) stellt man den Hydrazodikarbonsäureester am besten dar aus Hydrazinkarbonsäuremethylester (s. dort) und Chlorkohlensäuremethylester. 1 g Hydrazinkarbonsäuremethylester wird in 100 ccm absolutem Aether gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 1 g Chlorkohlensäuremethylester in 10 ccm absolutem Aether versetzt. Jeder Tropfen verursacht eine Fällung von salzsaurem Hydrazinkarbonester, während der sich gleichzeitig bildende Hydrazoester in Lösung bleibt. Nach einstündigem Stehen wird vom Niederschlag abfiltriert und das Filtrat auf 10 ccm eingedampft, wobei sich der Hydrazodikarbonsäuredimethylester sofort in schönen, farblosen Prismen abscheidet. Zur Reinigung kann das Rohprodukt aus absolutem Aether oder sehr wenig absolutem Alkohol umkristallisiert werden.

Ausbeute 0,8 g.

Eigenschaften: Farblose Prismen vom Schmp. 131°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether, unlöslich in Petroläther. Der Ester ist ausserordentlich beständig und wird selbst von starken Säuren und Basen nicht angegriffen.

Azodikarbonsäuredimethylester, $H_3COOC \cdot N : N \cdot COOCH_3$.

Nach Diels und Fritzsche[2]) verfährt man zur Darstellung des Azoesters folgendermassen: 2 g Hydrazodikarbonsäuredimethylester (s. dort) werden in 2 ccm konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1,4)

[1]) Ber. **44** (1911) 3025.

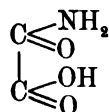
[2]) Ber. **44** (1911) 3026.

gelöst und unter Eiskühlung mit 4 ccm rauchender Salpetersäure versetzt. Die anfangs tiefgelbe Lösung beginnt allmählich sich unter Entwicklung von Stickoxyden tieforange zu färben, und nach $^1/_2$ Stunde ist die Oxydation beendet. Die Lösung wird jetzt mit eiskaltem Wasser verdünnt, bis das Oxydationsprodukt zu Boden sinkt, der Ester mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung dreimal mit eiskaltem Wasser gewaschen, die letzte Spur der Salpetersäure mit etwas Natriumkarbonatlösung neutralisiert, die ätherische Lösung mit Chlorkalzium getrocknet, der Aether im Vakuum abgedunstet und das rückständige orangegelbe Oel im Vakuum destilliert (Sdp. 96° bei 25 mm Druck).

Ausbeute fast quantitativ.

Eigenschaften: Leicht bewegliches, stechend riechendes Oel. Bildet mit konzentrierten Alkalien gelbe Salze.

Oxaminsäure,



Halbamid der Oxalsäure.

Man verfährt zur Darstellung von Oxaminsäure nach Oelkers[1]) am besten folgendermassen:

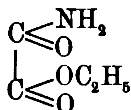
Oxaminsäureäthylester wird durch Erwärmen in Wasser gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt und unter Umrühren durch fortgesetzten Zusatz von Ammoniak die Reaktion schwach alkalisch erhalten. Bleibt die Flüssigkeit bei weiterem Kochen alkalisch, so ist die Umwandlung beendet. Bei der Reaktion bilden sich stets geringe Mengen Oxamid, welches sich in feinen Kristallnädelchen abscheidet. Von diesem wird abfiltriert, das Filtrat **stark** eingeengt (bis zum Beginn der Kristallisation von oxaminsaurem Ammonium), noch heiss mit Salzsäure versetzt und in der Kälte stehen gelassen, wobei sich die Oxaminsäure vollkommen rein abscheidet.

Ausbeute: aus 10 g Ester ca. 6 g Oxaminsäure (und 1 g Oxamid).

Eigenschaften: Kristallpulver, welches bei 210° unter Zersetzung schmilzt. Löslich in 71 Teilen Wasser bei 14°, in 58 Teilen bei 17—18°. Fast unlöslich in absolutem Alkohol.

[1]) Ber. **22** (1889) 1569.

Oxaminsäureäthylester,



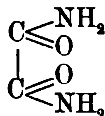
Oxamäthan.

Man setzt nach Weddige[1]) zu einer Lösung von Oxalester im 2—3fachen Volumen Alkohol ganz allmählich eine Lösung von 1 Mol. Ammoniak in Alkohol, wobei man durch Kühlung mit Eis jede Erwärmung sorgfältig vermeidet. Der Oxaminsäureester scheidet sich schon während dieser Operation in derben Kristallen ab. Dieselben werden nach Beendigung der Reaktion abfiltriert und durch Umkristallisieren aus heissem Alkohol von einer kleinen Menge gleichzeitig entstandenen Oxamides befreit. Die Mutterlauge gibt beim Eindampfen weitere Mengen Oxamäthan, welches ebenfalls durch einmaliges Umkristallisieren aus heissem Alkohol in vollkommen reinem Zustand zu erhalten ist.

Ausbeute nahezu theoretisch.

Eigenschaften: Rhombische Blättchen vom Schmp. 114 bis 115°.

Oxamid,



Oxalsäurediamid, Aethandisäurediamid.

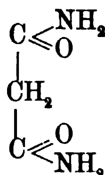
Zur Darstellung von Oxamid mischt man Oxalester mit überschüssigem, alkoholischem Ammoniak und lässt das Gemisch unter häufigem Umschütteln einige Stunden stehen. Dann wird das Reaktionsprodukt abfiltriert und mit Wasser und Alkohol gewaschen.

Eigenschaften: Kristallpulver, welches (im geschlossenen Röhrchen) bei 417—419° schmilzt. Sublimiert beim Erhitzen unter teilweisem Zerfall. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, etwas löslicher in heissem.

---

[1]) J. prakt. Chem. (2) 10 (1874) 196.

Malonamid,



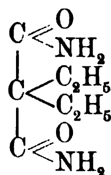
Propandisäure-diamid.

Man lässt nach Freund[1]) 50 g Malonester mit 150 ccm konzentriertem, wässerigen Ammoniak (spez. Gew. 0,925) unter öfterem Umschütteln 1—2 Tage in einem verkorkten Kolben stehen. Man erhält alsdann einen ziemlich dicken Kristallbrei, welcher abgesaugt und mit absolutem Alkohol gewaschen wird. Durch Eindampfen der Mutterlauge lässt sich noch etwas Amid gewinnen, das durch Umkristallisieren gereinigt werden kann.

Ausbeute 70—80% der Theorie.

Eigenschaften: Nadeln vom Schmp. 170°. Löslich bei 8° in 12 Teilen Wasser; sehr wenig löslich in kaltem, absoluten Alkohol.

C-Diäthylmalonamid,



Wie E. Fischer und Dilthey[2]) fanden, lässt sich Diäthylmalonamid nicht durch Umsetzung von Diäthylmalonsäureester mit Ammoniak darstellen, wohl aber aus Diäthylmalonsäurechlorid und Ammoniak.

Man bereitet das Chlorid durch gelindes Erwärmen der Diäthylmalonsäure mit der für $2^1/_8$ Moleküle berechneten Menge Phosphorpentachlorid und reinigt das Reaktionsprodukt durch fraktionierte Destillation (Sdp. 196,5—197,5°, korr.).

Die Verwandlung in das Amid gelingt am besten durch Umsetzung mit Ammoniak in ätherischer Lösung. Man sättigt 300 ccm Aether bei 0° mit trockenem Ammoniak und lässt dann allmählich 10 g Chlorid zutropfen. Gleichzeitig wird das Einleiten von Ammoniak so fortgesetzt, dass immer ein Ueberschuss an solchem vorhanden ist. Ferner wird die

---

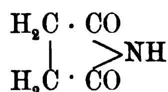
[1]) Ber. **17** (1884) 133.
[2]) Ber. **35** (1902) 854.

Flüssigkeit sorgfältig gekühlt und umgeschüttelt. Das Diäthylmalonamid fällt zusammen mit Salmiak als dicke, farblose, kristallinische Masse aus. Es wird zum Schluss filtriert, getrocknet, zur Entfernung des Salmiaks mit kaltem Wasser ausgelaugt und aus siedendem Wasser umkristallisiert.

Ausbeute 55% der Theorie (berechnet auf Diäthylmalonsäure).

Eigenschaften: Schöne, flächenreiche Kristalle vom Schmp. 224° (korr.). Löslich in ungefähr 13,5 Teilen heissen Wassers, in 100 Teilen Wasser von Zimmertemperatur. In Alkohol schwerer löslich als in Wasser, in Aether nahezu unlöslich.

Succinimid,

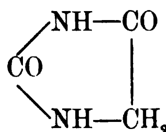


Bernsteinsäureimid; Diketo-pyrrolidin.

Nach H. Erdmann[1]) werden 100 g Bernsteinsäureanhydrid in einer Retorte von 300 ccm Inhalt zum Schmelzen erhitzt und mit trockenem Ammoniakgas gesättigt. Wenn das Ammoniakgas nicht mehr absorbiert wird, destilliert man den Retorteninhalt möglichst rasch über freier Flamme in eine zugedeckte Porzellanschale über und kristallisiert das Destillat aus wasserfreiem Azeton um.

Eigenschaften: Rhombische Oktaeder, die bei 125—126° schmelzen. Sdp. 287—288°. Kristallisiert aus wasserhaltigen Solventien mit 1 Mol. Kristallwasser. Reichlich löslich in Wasser und in Alkohol.

Hydantoin,



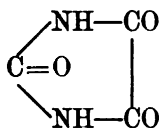
Nach Harries und Weiss[2]) werden 10 g Hydantoinsäureester (s. dort) mit etwas mehr als der zur Lösung nötigen Menge 25proz. Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft. Der weisse Rückstand besteht aus fast reinem Hydantoin und liefert beim Umkristallisieren aus absolutem Alkohol eine quantitative Ausbeute (6,8 g).

Eigenschaften: Nadeln vom Schmp 216°. Ziemlich löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser.

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

[2]) Ber. 33 (1900) 3419.

Parabansäure,



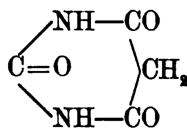
Oxalylharnstoff.

Nach H. Biltz, M. Heyn und Margarete Bergius[1]) liefert Alloxansäure beim Abrauchen mit konzentrierter Salpetersäure glatt Parabansäure. Zu diesem Zwecke werden 1 g Alloxansäure mit 10 ccm konzentrierter Salpetersäure abgeraucht und wiederholt mit Wasser auf dem Wasserbade abgedampft.

Auch Kaliumpyrochromat kann hiezu benützt werden. Zu diesem Zwecke werden 2 g Alloxansäure, 20 ccm Wasser, 2,5 g konzentrierte Schwefelsäure und 2 g gepulvertes Kaliumpyrochromat kurze Zeit gekocht. Die Oxydation erfolgt schnell. Die Lösung wird dann gekühlt, im Vakuum zum Sirup eingedunstet und dieser mit heissem Alkohol ausgezogen. Das erhaltene Produkt kann durch einmaliges Umkristallisieren aus wenig Alkohol leicht gereinigt werden.

Eigenschaften: Breite, farblose Nadeln, die bei 243° unter Zersetzung schmelzen. 1 Teil löst sich in 21,2 Teilen Wasser von 8°.

Barbitursäure,



Malonylharnstoff.

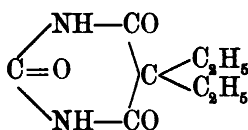
Nach Gabriel und Colman[2]) versetzt man 160 g Malonester mit einer Lösung von 23 g Natrium in 500 ccm absolutem Alkohol und dann mit einer Lösung von 60 g trockenem Harnstoff in 300 ccm heissem Alkohol, und kocht das Ganze 7 Stunden am Rückflusskühler; dann wird die entstandene breiige Masse mit 800 ccm heissem Wasser und 76 ccm rauchender Salzsäure (spez. Gew. 1,19 versetzt und unter Rühren bis zur völligen Lösung erhitzt, worauf sich beim Erkalten die Barbitursäure als Kristallmehl abscheidet. Am nächsten Tag wird abfiltriert und die Substanz bei 100° getrocknet. Ausbeute 85 g (66% der Theorie).

Eigenschaften: Trimetrische Prismen, welche 2 Mol. Kristallwasser enthalten, das im Exsikkator entweicht. Zersetzt sich beim Schmelzen. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem.

[1]) Ann. **413** (1917) 70.

[2]) Ber. **37** (1904) 3657.

Veronal,

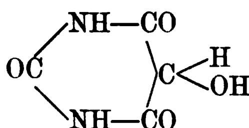


C-Diäthylbarbitursäure.

Nach einer Patentvorschrift von Einhorn[1]) löst man 1 Teil Diäthylmalonamid in 100 Teilen Essigsäureanhydrid und gibt in der Kälte 1,5 Teile Oxalylchlorid hinzu. Nach 24stündigem Stehen werden 100 Teile Eis zugesetzt, wobei die Temperatur auf 25—30° gehalten wird. Nach Ablauf der eintretenden Reaktion destilliert man mit Wasserdampf und isoliert das Veronal, indem man den Rückstand eindampft und aus heissem Wasser umkristallisiert.

Eigenschaften: Farblose Spiesse (aus Wasser) vom Schmp. 212°. Schmeckt bitter. Leicht löslich in Alkalien und Ammoniak.

Dialursäure,



Tartronylharnstoff.

Zur Darstellung von Dialursäure verfährt man nach H. Biltz und Damm[2]) folgendermassen:

Ein Gemisch von 30 g Harnsäure, 60 g konzentrierter Schwefelsäure und 60 ccm Wasser wird durch langsame Zugabe von 8 g fein gepulvertem Kaliumchlorat unter Schütteln bei 30—40° oxydiert, wozu etwa $^3/_4$ Stunden nötig sind. Zur Entfernung des freien Chlors wird durch die erhaltene Lösung $^1/_2$ Stunde Luft gesaugt. Dann werden 50 ccm konzentrierte Salzsäure und 50 g kristallisiertes Stannochlorid zugegeben, worauf man die tiefgelbe Lösung aufkocht. Wird nun gekühlt (zuletzt mit Eiswasser) und heftig geschüttelt, so geht die Lösung in einen dicken Kristallbrei über. Es empfiehlt sich, dabei mit etwas fester Dialursäure anzuimpfen. Wenn solche nicht vorhanden ist, nimmt man mit einem Glasstab einen Tropfen aus der gekühlten Lösung, bringt ihn durch Anreiben mit einem zweiten Glasstab zur Kristallisation und impft damit an. Die Ausbeute an Dialursäure sinkt auffallenderweise etwas, wenn sich der Stoff langsam aus unbewegter

[1]) D. R.-P. 227321; Friedländer **10**, 1152.

[2]) Ber. **46** (1913) 3665.

Flüssigkeit abscheidet. Nach mehreren Stunden wird abgesaugt, mit salzsäurehaltigem Wasser, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

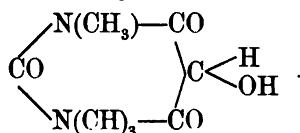
Ausbeute 20—23 g (80—90% der Theorie).

Die so erhaltenen Präparate sind für fast alle Zwecke rein genug. Manchmal enthalten sie etwas Zinn; man kann sie davon befreien, indem man ihre Lösung in siedendem Wasser mit Salzsäure schwach ansäuert, mit Schwefelwasserstoff warm ausfällt und das Filtrat auskristallisieren lässt. Dabei erleidet man nur geringen Verlust. Zur Herstellung grösserer Mengen Dialursäure oxydiert man die Harnsäure ebenfalls in Portionen zu je 30 g und verarbeitet die vereinigten Lösungen dann zusammen weiter.

Statt reiner Harnsäure lässt sich auch die billige, käufliche, rohe Harnsäure verwenden. Nur muss die mit Stannochlorid reduzierte braune Lösung vor der Kristallisation noch warm filtriert werden, was man zweckmässig mit Hilfe eines Bausches angefeuchteter Watte ausführt, der in einem entsprechend grossen Trichter liegt. Aus 120 g roher Harnsäure werden ca. 80 g Dialursäure erhalten, die hellbräunlich aussieht, aber für viele weitere Umsetzungen vollkommen brauchbar ist.

Eigenschaften: Farblose, meist kurze, derbe Prismen oder (bei schneller Kristallabscheidung) schmale, dünne Blättchen. Rötet sich beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen von etwa 180° an tief und schmilzt bei 214—215° unter Aufschäumen. Wenig löslich in kaltem Wasser. Oxydiert sich in feuchtem Zustand an der Luft rasch zu Alloxanthin. Liefert mit Alloxan sofort Alloxanthin.

1,3-Dimethyl-Dialursäure,



Nach einer von H. Biltz und Damm[1]) etwas modifizierten Methode Techows[2]) verfährt man folgendermassen:

Ein dicker Brei von Tetramethylalloxanthin und Wasser wird unter Schütteln mit $2^1/_2$proz. Natriumamalgam, gelegentlich auch mit wenig Wasser versetzt, bis auf erneuten Zusatz von Natriumamalgam keine Färbung mehr auftritt. Der entstandene Brei des schwer löslichen Natriumsalzes der Dimethyldialursäure wird unter Zugabe eines reichlichen Ueberschusses von heisser, starker Salzsäure in Lösung

[1]) Ber. **46** (1913) 3667.

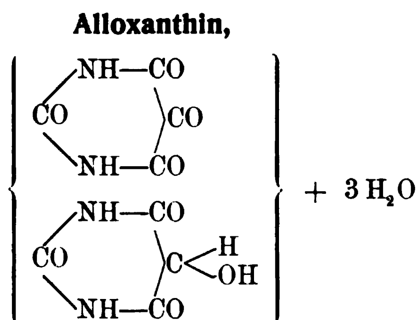
[2]) Ber. **27** (1894) 3082.

gebracht. Die grüngelbe Lösung wird schnell filtriert. Das Filtrat gibt beim Abkühlen mit Eis und Anreiben der Gefässwandung, schneller nach Animpfen, eine reichliche Abscheidung von Prismen. Nach mehrstündigem Stehen wird abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Ausbeute etwa 60% der Theorie.

Eigenschaften: Prismen mit Dach und schräger Endigung, welche 1 Mol. Kristallwasser enthalten. Das Kristallwasser entweicht teilweise schon beim Aufbewahren im Vakuumexsikkator, völlig bei 110°. Schmelzpunkt des wasserfreien Produktes: ca. 218° (unter Aufschäumen und starker Rötung). Ziemlich schwer löslich in Wasser; unlöslich in Alkohol.

Alloxanthin,



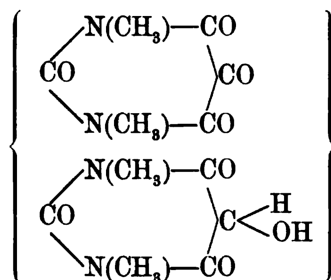
Nach E. Fischer[1]) werden 15 g Harnsäure mit 30 g rauchender Salzsäure (spez. Gew. 1,19) und 40 g Wasser in einem Kolben übergossen; in die auf etwa 30° erwärmte Lösung werden 4 g gepulvertes Kaliumchlorat allmählich eingetragen. Die Harnsäure geht dabei bis auf kleine Verunreinigungen vollständig in Lösung. Sobald dies geschehen, wird die ev. filtrierte Flüssigkeit noch mit etwa 30 g Wasser verdünnt und dann bei Zimmertemperatur mit einem ziemlich starken Schwefelwasserstoffstrom gesättigt. Dabei scheidet sich zuerst amorpher Schwefel und später neben demselben kristallisiertes Alloxanthin ab. Die Abscheidung des letzteren befördert man schliesslich durch gute Abkühlung, filtriert dann den gesamten Niederschlag und wäscht ihn mit kaltem Wasser. Die Masse wird mit Wasser ausgekocht und der ungelöste Schwefel abfiltriert; aus dem Filtrat scheidet sich in der Kälte das Alloxanthin in rein weissen Prismen ab.

Ausbeute 10—12 g.

Eigenschaften: Schiefe rhombische Säulen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Gibt mit Barytwasser einen charakteristischen, veilchenblauen Niederschlag.

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Verlag von Vieweg & Sohn; Ber. 45 (1912) 3673.

Tetramethylalloxanthin,



Amalinsäure.

Nach H. Biltz[1]) verfährt man folgendermassen:

Man löst in einem Halbliterkolben 25 g Kaffein in 35 g konzentrierter Salzsäure, mischt die Lösung mit 75 ccm Wasser und unter Erhitzen auf mässig warmem Wasserbade auf etwa 50° während $1^1/_2$ bis 2 Stunden nach und nach mit 10 g gepulvertem Kaliumchlorat (ber. 9,7 g), wobei das zuerst entstehende 8-Chlorkaffein sich schliesslich löst. Durch die Lösung wird unter Kühlung mit kaltem Wasser und dann mit Eis zur Entfernung freien Chlors ein Luftstrom durchgesaugt. Durch die Kühlung wird eine aus Apokaffein und wenig Isoapokaffein bestehende Fällung erzeugt, von der nach 2 Stunden abfiltriert wird. Zu dem fast farblosen Filtrat lässt man unter fortgesetztem Kühlen mit Eis eine ebenfalls kalte Lösung von Stannochlorid hinzutropfen, die durch Lösen von 13,5 g kristallisiertem Stannochlorid (ber. 13,45 g) in 10 ccm konzentrierter Salzsäure und Mischen mit 10 ccm Wasser bereitet ist. Zweckmässig wird die Flüssigkeit dabei andauernd mittels Durchsaugen von Luft gemischt. Es fallen etwa 17 g Tetramethylalloxanthin (d. h. 84% der Theorie) in Kriställchen aus. Nach 2 bis 3 Stunden ist die Ausscheidung beendet. Beim Stehen des Filtrates im Eisschrank scheidet sich über Nacht manchmal noch ein kleiner Rest aus.

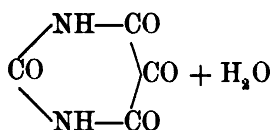
Von einer kleinen Beimengung, bestehend aus Apokaffein und Isoapokaffein, wird die Substanz durch zweimaliges Auskochen mit wenig Wasser befreit, ohne dass wesentliche Mengen Tetramethylalloxanthin sich lösen. Ein Verlust kann völlig vermieden werden, wenn erst nach dem Abkühlen abfiltriert wird. Grössere Mengen der Kaffolide entstehen, wenn die Oxydation des Kaffeins zu schnell verläuft.

Eigenschaften: Dem Alloxanthin ähnliche Kristalle. Fast unlöslich in kaltem Wasser und absolutem Alkohol; wenig löslich in heissem Wasser. Erzeugt (wie Alloxanthin) auf der Haut rote, übelriechende Flecken.

---

[1]) Ber. **45** (1912) 3674.

Alloxan,



Mesoxalylharnstoff.

Nach Heinrich Biltz und Myron Heyn[1]) verfährt man bei der Darstellung auf folgende Weise:

In einem 0,6 Liter fassenden Erlenmeyerkolben, dessen Kork ein bis fast zum Boden reichendes Gaseinleitungsrohr und ein kurzes Rohr zum Austritt der Gase trug, wurden 100 g fein zerriebene Harnsäure mit einem siedenden Gemische von 300 ccm Eisessig und 50 ccm Wasser — d. h. fast 5 Mol. — übergossen. Dann wurde unter dauerndem, lebhaften Umschütteln aus einer Stahlflasche mit Drosselventil Chlor in stürmischem Strome eingeleitet. Das Chlor tritt dabei fast völlig in Reaktion; durch die an und für sich nicht große Umsetzungswärme bleibt die Temperatur der Mischung genügend hoch, namentlich, wenn der Kolben mit einem Tuche umwickelt und stärkerem Wärmeabflusse dadurch vorgebeugt wird. Sollte die Temperatur herabgehen, was bei zu langsamem Chlorstrome der Fall ist, so wird gelegentlich nachgewärmt. Die Mischung bleibt farblos, bis die Umsetzung sich dem Ende nähert. Dann färbt sie sich durch gelöstes Chlor gelbgrün. Bald darauf ist alle Harnsäure gelöst, und nun beginnt Abscheidung derber, schwerer, schnell zu Boden sinkender Kristalle von Alloxanmonohydrat. Durch Abkühlen, am besten halbstündigem Stehenlassen in Eiswasser wird die Kristallisation zu Ende geführt. Häufig setzt schon Kristallabscheidung ein, ehe alle Harnsäure gelöst ist; dann erhält man ein Präparat von Alloxanmonohydrat, das ein wenig Harnsäure einschliesst. Wenn in der beschriebenen Weise gearbeitet wird, dauert die Chlorierung etwa $^1/_4$ Stunde; bei langsamerem Chlorstrome länger. Das Ende ist stets daran gut zu erkennen, dass die milchige Färbung des Gemisches verschwindet, und eine Lösung oder ein Gemisch aus Lösung und schwerer Kristallmasse entsteht. Unnötig langes Chlorieren ist zu vermeiden, da die Ausbeute dabei sinkt.

Wenn die Kristallabscheidung beendet ist, wird die Hauptmenge Flüssigkeit abgegossen, die Kristallmasse abgesaugt, mit etwas Eisessig und schliesslich reichlich mit Aether gewaschen. Das Präparat kann im Dampftrockenschrank oder im Vakuumexsikkator getrocknet werden.

---

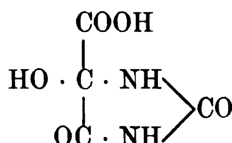
[1]) Ann. **413** (1917) 60; s. auch Ann. **147** (1868) 366.

Ausbeute 60—65 g.

Statt reiner Harnsäure kann man auch vorteilhaft die billige, rohe Harnsäure verwenden. Die Umsetzung verläuft ebenso, nur ist die Lösung braun und die Ausbeute etwas geringer. Man erhält auch aus roher Harnsäure farblose Präparate, wenn man die Lösung mit Tierkohle entfärbt.

Eigenschaften: Wasserhelle tafelige Kristalle. Durch Umkristallisieren in Wasser erhält man Alloxantetrahydrat. Leicht löslich in Wasser; die wässerige Lösung färbt die Haut nach einiger Zeit purpurrot und gibt ihr einen unangenehmen Geruch. Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser. Mit Ferrosalzen färbt sich wässerige Alloxanlösung tief indigoblau, wasserfrei gelb.

Alloxansäure,



5-Oxyhydantoin-5-karbonsäure.

Zur Darstellung von Alloxansäure[1]) versetzt man eine zimmerwarme Lösung von 10 g Alloxanmonohydrat in 50 ccm Wasser mit einer siedenden Lösung von 20 g kristallisiertem Bariumhydroxyd in 200 ccm Wasser. Sofort beginnt die Kristallisation des Bariumsalzes $C_4H_2O_5N_2Ba$, $4H_2O$, die durch Abkühlen, zuletzt mit Eiswasser vollendet wird.

Um aus dem Bariumsalz freie Alloxansäure zu gewinnen, werden 40 g alloxansaures Barium bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von 10,7 g konzentrierter Schwefelsäure in 50 ccm Wasser versetzt und die Mischung oft gerührt. Nach einer $^1/_2$ Stunde wird durch ein Polster von Filtrierpapiermasse gesaugt. Das Filtrat wird gegebenenfalls durch etwas alloxansaures Barium von überschüssiger Schwefelsäure befreit und nochmals filtriert. Nun wird bei starker Druckverminderung auf einem Wasserbade bei einer Temperatur unterhalb 30° eingedampft, und der sirupöse Rückstand durch Abdampfen mit etwas entwässertem Alkohol — ebenfalls bei Unterdruck — vom Wasser befreit. Dann wird er in wenig wasserfreiem Alkohol gelöst, die Lösung von kaltem Bariumsalz abfiltriert und im Vakuumexsikkator zum Sirup eingedunstet. Dieser Sirup erstarrt bei mehrtägigem Stehen zu einer harten, strahligen Masse.

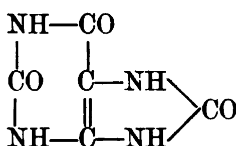
Ausbeute 70%.

Eigenschaften: Weiße, leicht lösliche Kristalle.

---

[1]) Ann. **413** (1917) 69.

Harnsäure,



2,6,8-Trioxypurin, Acidum uricum.

I. Aus Schlangenexkrementen.

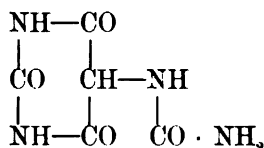
Harnsäure wird nach E. Fischer[1]) gewonnen, indem man 25 g Schlangenexkremente mit sehr verdünnter Natronlauge (50 g 40proz. Lauge auf 500 g Wasser) im Rundkolben bis zur annähernden Auflösung kocht, dann heiss filtriert, und zum Filtrat Salzsäure hinzufügt.

II. Aus Guano.

Zur Darstellung geht man jetzt meist von Peru-Guano aus, den man trocknet, pulvert und dann mit konzentrierter Schwefelsäure auf 100° erwärmt, bis alle Salzsäure entwichen ist. Man lässt dann erkalten, verdünnt stark mit Wasser, lässt einige Tage stehen, filtriert und trägt dann den ausgewaschenen Niederschlag in siedende 8proz. Kalilauge ein. Die erhaltene Lösung wird filtriert, mit Tierkohle erwärmt, heiß filtriert und in Salzsäure eingetragen, wobei sich die Harnsäure ausscheidet. Durch mehrmaliges Fällen und Lösen reinigt man dann das Präparat, das schliesslich umkristallisiert wird.

Eigenschaften: Kleine Kristallschuppen, die sehr schwer löslich sind in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

Pseudoharnsäure,



Uramil und Kaliumzyanat lassen sich kondensieren unter Bildung von pseudoharnsaurem Kalium: $C_4H_5O_3N_3 + CNOK = C_5H_5N_4O_4K$.

Man kocht nach Baeyer[2]) Uramil mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumzyanat, bis nach Luftzutritt keine Rotfärbung mehr entsteht. Sollte dies nach einiger Zeit noch geschehen, so muss man noch etwas Kaliumzyanat zufügen. Das pseudoharnsaure Kalium scheidet sich dabei als gelbliches Kristallpulver aus.

---

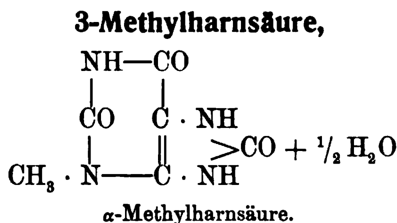
[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Verlag von Vieweg & Sohn.

[2]) Ann. 127 (1863) 3.

Das rohe Kalisalz wird aus heissem Wasser umkristallisiert, in Kalilauge gelöst und die freie Pseudoharnsäure mit Salzsäure gefällt.

Eigenschaften: Weisses, aus kleinen Prismen bestehendes Kristallpulver. Sehr schwer löslich in heissem und kaltem Wasser, leicht löslich in Alkalilaugen.

3-Methylharnsäure,



α-Methylharnsäure.

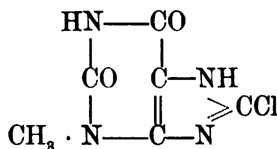
Nach einer Patentvorschrift von E. Fischer[1]) werden 20 Teile Harnsäure in 1300 Teilen Wasser und 240 Teilen Normalkalilauge gelöst und mit 38 Teilen Jodmethyl im Autoklaven unter fortwährender Bewegung der Flüssigkeit 2 Stunden auf ca. 100° erhitzt. Die mit wenig Salzsäure versetzte Lösung scheidet beim Erkalten die Monomethylharnsäure als kristallinisches Pulver ab.

Die Ausbeute beträgt etwa 80% der angewendeten Harnsäure.

Nach O. Grohmann[2]) bzw. Biltz und Heyn[3]) wird die Fällung erst nach etwa 10 Stunden abgesaugt. Das Produkt kann dann in ammoniakalischer Lösung mit Tierkohle gereinigt werden.

Eigenschaften: Kleine dünne Prismen (aus Wasser), die oberhalb 360° unter Zersetzung schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol; löslich in 250 Teilen siedenden Wassers. Leicht löslich in Natronlauge.

3-Methylchlorxanthin,



3-Methyl-8-Chlor-2,6-dioxypurin.

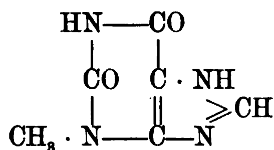
Nach E. Fischer und Ach[4]) wird 1 Teil getrocknete und fein gepulverte, reine 3-Methylharnsäure (α-Methylharnsäure) mit 8,5 Teilen Phosphoroxychlorid im geschlossenen Gefäss unter steter Bewegung

[1]) D.R.-P. 91811; Friedländer IV, 1253.
[2]) Ann. **382** (1911) 67.
[3]) Ann. **413** (1917) 108; Ber. **52** (1919) 768.
[4]) Ber. **31** (1898) 1982.

auf 130—140° erhitzt, bis eine klare, braunrote Lösung entstanden ist. Je nach dem Grade der Verteilung und der mechanischen Bewegung sind hiezu 5—9 Stunden erforderlich. Die Lösung wird dann im Vakuum zur Entfernung des Phosphoroxychlorides möglichst vollständig eingedampft, und der braune, firnisartige Rückstand mit der 20fachen Menge Alkohol 2—3 Stunden am Rückflusskühler erwärmt. Dabei entsteht anfangs eine klare Lösung, aus welcher sich aber bald das Methylchlorxanthin als körnige, gelbe Kristallmasse abscheidet. Das Produkt wird zunächst in verdünnter Natronlauge heiss gelöst, mit Tierkohle behandelt, durch Schwefelsäure wieder ausgefällt und dann aus heissem Wasser, wieder unter Zusatz von Tierkohle, umkristallisiert, bis es farblos geworden ist.

Eigenschaften: Das aus Wasser umkristallisierte Produkt enthält 1 Mol. Wasser, welches bei mehrstündigem Erhitzen auf 115° völlig entweicht. Bei mehrtägigem Stehen an der Luft nimmt die getrocknete Substanz das Wasser wieder auf. Die Verbindung zersetzt sich bei 340—350° unter Aufschäumen. Die wasserhaltige Substanz löst sich in ca. 250 Teilen kochenden Wassers; sie ist auch in Alkohol nur wenig löslich und noch weniger in Azeton, Essigester und Benzol. Sehr leicht löslich in verdünnten Alkalien.

3-Methylxanthin,



3-Methyl-2,6-dioxypurin.

I. Nach E. Fischer und Ach.

Die Umwandlung von Methylchlorxanthin (s. dort) in die chlorfreie Verbindung geht nach E. Fischer und Ach[1]) sehr leicht und glatt vonstatten, wenn die Chlorverbindung mit der 10fachen Menge Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,96) unter Zusatz von Jodphosphonium auf dem Wasserbade erwärmt wird, bis die Lösung farblos geworden ist Beim Eindampfen kristallisiert das Jodhydrat in ziemlich derben Prismen. Uebergiesst man dasselbe mit nicht zu viel Wasser, so löst es sich zunächst, aber nach kurzer Zeit scheidet sich das freie Methylxanthin, dessen Salze schon durch Wasser zerlegt werden, als Kristallpulver ab. Noch vollständiger gewinnt man es durch Uebersättigen des Jodhydrates

[1]) Ber. 31 (1898) 1986.

mit verdünntem Ammoniak und völliges Abdampfen, wobei die Ammoniumverbindung zersetzt wird. Beim Aufnehmen des Rückstandes mit kaltem Wasser bleibt dann das Methylxanthin zurück.

Zur Reinigung löst man in verdünnter warmer Natronlauge, behandelt, wenn nötig, mit Tierkohle und fällt wieder mit Essigsäure. Analysenrein erhält man das Produkt dann durch Umkristallisieren aus kochendem Wasser.

II. Nach W. Traube[1]).

Man vermischt nach W. Traube in einem Becherglase 10 g trockene Zyanessigsäure mit dem gleichen Gewichte trockenem gepulverten Methylharnstoff und fügt dazu noch 20 g Pyridin. Hierauf erwärmt man gelinde, bis eine klare Lösung entstanden ist, kühlt wieder ab und lässt ganz langsam unter lebhaftem Umschütteln 10 g Phosphoroxychlorid zutropfen. Aus dem unter starker Wärmeentwicklung entstandenen honiggelben, zähen Sirup wird nach dem Erkalten durch Versetzen mit Wasser Zyanazetylmethylharnstoff in fast farblosen Kristallen abgeschieden. Das noch pyridinhaltige Rohprodukt wird durch Umkristallisieren aus heissem Wasser gereinigt. Rohprodukt etwa 11 g.

Zur Umlagerung dieses Harnstoffes in das isomere 3-Methyl-4-amino-2,6-Dioxypyrimidin werden 4 g des feinst gepulverten Zyanazetylmethylharnstoffes in 12 ccm etwa 20% Natronlauge eingetragen. Die Flüssigkeit erstarrt nach einiger Zeit unter Wärmeentwicklung zu einem Brei feiner, seidenglänzender Nadeln, dem Natriumsalz der zyklischen Verbindung. Durch Uebersättigen mit Essigsäure erhält man die Verbindung selbst.

Ausbeute 3—3,5 g.

Zur Verwandlung in das Isonitrosoderivat wird der Körper in heissem Wasser gelöst oder suspendiert und darauf die äquivalente Menge Natriumnitrit und schliesslich Essigsäure in geringem Ueberschusse zugegeben. Die Flüssigkeit färbt sich rot und alsbald beginnt die Abscheidung würfelförmiger, purpurroter Kristalle.

Zur Reduktion des Isonitrosokörpers zum 3-Methyl-4,5-diamino-2,6-Dioxypyrimidin trägt man den Körper in eine warme, verdünnte Schwefelammoniumlösung ein, und fügt so lange Schwefelammonium hinzu, bis die Flüssigkeit eine rein gelbe Farbe angenommen hat. Der Niederschlag wird abgesaugt und das Diamin durch Auflösen in warmer, verdünnter Salzsäure und Wiederausfällen mit Ammoniak vom Schwefel getrennt.

Ausbeute aus 8 g Isonitrosoverbindung 6—6,5 g Diaminobase.

---

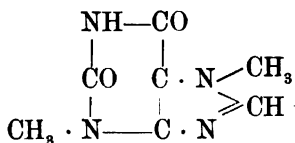
[1]) Ber. **33** (1900) 3039, 3050.

Zur Ueberführung in das Formylderivat kocht man die Base mit der ungefähr 4fachen Gewichtsmenge 90% Ameisensäure etwa 2 Stunden lang. Nach dem Erkalten versetzt man die Flüssigkeit mit dem doppelten Volumen Wasser und lässt in der Kälte stehen. Durch Auflösen des Formylkörpers in Natronlauge, welche genau ein Molekülgewicht Natron enthält und Eindampfen auf dem Wasserbade erhält man das Natriumsalz als gelbliche Kristallkruste. Zur Verarbeitung auf 3-Methylxanthin trocknet man dieses Salz im Trockenkasten bei einer allmählich bis zu 220° gesteigerten Temperatur. Der Rückstand wird in nicht zu viel heissem Wasser gelöst und durch Essigsäure das 3-Methylxanthin in feinen, seidenglänzenden Nädelchen ausgefällt, die nach einmaligem Umkristallisieren in heissem Wasser rein sind.

Ausbeute aus 5 g Formylverbindung 2,5—3 g 3-Methylxanthin.

Eigenschaften: Feine glänzende Nädelchen (aus Wasser) oder kleine, schief abgeschnittene Prismen. Färbt sich beim Erhitzen gegen 360° gelb und zersetzt sich bei noch höherer Temperatur allmählich, ohne zu schmelzen. Löslich in ca. 350 Teilen siedenden Wassers, noch schwerer löslich in Alkohol.

Theobromin,



3,7 Dimethyl-2,6-Dioxypurin.

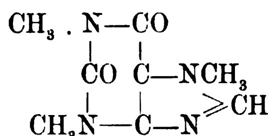
Theobromin wird technisch aus Kakaobohnen gewonnen. Synthetisch lässt es sich durch Methylierung von 3-Methylxanthin (s. dort) nach E. Fischer und Ach[1]) in folgender Weise erhalten:

Man löst 3-Methylxanthin in der für $1^1/_4$ Mol. berechneten Menge Normalkalilauge, fügt $1^1/_4$ Mol. Jodmethyl hinzu und erwärmt im geschlossenem Gefäss unter andauerndem Schütteln 3 Stunden auf 80°. Nach dem Erkalten hat sich das Theobromin abgeschieden; es kann durch Umkristallisieren leicht gereinigt werden.

Eigenschaften: Kristallinisches Pulver von bitterem Geschmack, das bei vorsichtigem Erhitzen (gegen 290°) unzersetzt sublimiert. Ziemlich schwer löslich in heissem Wasser.

[1]) Ber. **31** (1898) 1987.

Kaffeïn,



Coffeïn, Teïn, 1,3,7-Trimethyl-2, 6-Dioxypurin.

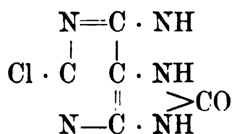
Kaffeïn wird technisch aus dem Teestaub dargestellt. Tee wird zu diesem Zwecke durch Auskochen mit heissem Wasser erschöpft, die Auszüge stark eingedampft, die Gerbsäure mit Kalkmilch gefällt und das Filtrat mit Alkohol ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Alkohols hinterbleibt Rohkaffeïn, welches in Wasser unter Zusatz von Tierkohle gelöst und durch Umkristallisieren gereinigt wird. Die Synthese, welche industriell ausgenützt wird, geht von 8-Methylxanthin[1]) aus.

Nach E. Fischer und Ach[2]) löst man 3-Methylxanthin in $2^1/_4$ Mol. Normalkalilauge, fügt $2^1/_4$ Mol. Jodmethyl hinzu und erhitzt 3 Stunden unter Schütteln auf 80°. Man engt die Flüssigkeit dann stark ein, übersättigt mit kaltem Alkali, extrahiert mit Chloroform und reinigt das Produkt ohne Schwierigkeit durch Umkristallisieren aus Benzol.

Die Ausbeute beträgt über 100% des angewandten Methylxanthins.

Eigenschaften: Farblose, seideglänzende Nadeln vom Schmp. 239°, welche schwach bitteren Geschmack besitzen. Je 100 Teile Wasser lösen bei 15—17° 1,35 Teile; Alkohol (85proz.) 2,3 Teile; Alkohol (absolut) 0,61 Teile; Aether (absolut) 0,044 Teile; Chloroform 12,97 Teile wasserfreies Kaffeïn. In Benzol löst sich Kaffeïn, ebenso in Terpentinöl und anderen ätherischen Oelen.

8-Oxy-2,6-dichlorpurin,



Nach E. Fischer[3]) mischt man 1 Teil scharf getrocknetes harnsaures Kalium gut mit 1,2 Teilen Phosphoroxychlorid und erhitzt im geschlossenen Gefäss 6 Stunden auf 160—170°. Im kleinen bringt man zweckmässig harnsaures Kalium und Oxychlorid schichtenweise ins Einschmelzrohr und schüttelt nach dem Zuschmelzen kräftig durch-

[1]) C. 1904 I. 1430.

[2]) Ber. **31** (1898) 1997; s. auch W. Traube, Ber. **33** (1900) 3035; Ann. **331** (1904) 46

[3]) Ber. **30** (1897) 2209.

einander. Nach dem Erkalten ist noch ziemlich starker Druck im Gefäss. Man zersetzt die dunkel gefärbte, zusammengebackene Masse mit Wasser und saugt das abgeschiedene Produkt ab. Zur Zerstörung der Nebenprodukte trägt man die auf dem Wasserbade getrocknete Masse in 4—6 Teile heisse Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) portionsweise ein und kocht 20—30 Minuten über freier Flamme. Dabei bleibt das Oxydichlorpurin zum grössten Teile ungelöst. Der Rest scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser ab. Man erhält so ein gelb gefärbtes, fein kristallinisches Pulver.

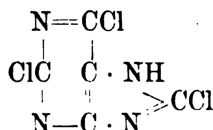
Die Ausbeute beträgt 40—50% des angewandten harnsauren Kaliums.

Für die weitere Reinigung dient das schön kristallisierende Ammoniumsalz, welches am besten in alkoholischer Lösung bereitet wird. Man suspendiert zu diesem Zweck das gepulverte Oxydichlorpurin in etwa der 24fachen Gewichtsmenge siedenden Alkohols und fügt dann alkoholisches Ammoniak hinzu, bis das Purin unter Zurücklassung von einigen braunen Flocken in Lösung gegangen ist. Man kocht dann noch mit etwas Tierkohle und filtriert. Beim Erkalten scheidet sich das Ammoniumsalz in grossen, ganz schwach gelb gefärbten Blättern ab. Wird die Kristallisation durch starke Abkühlung befördert, so beträgt die Ausbeute etwa $^2/_3$ des angewandten Oxydichlorpurins. Der Rest desselben wird aus der Mutterlauge durch Eindampfen und abermalige Kristallisation gewonnen. Aus dem Ammoniumsalz gewinnt man durch Lösen in Wasser und Ansäuern das Oxydichlorpurin.

Ausbeute 32—40% des angewandten harnsauren Kaliums.

Eigenschaften: Kleine farblose Prismen, die erst oberhalb 350°, ohne zu schmelzen, beginnen, schwach braun zu werden. Sehr wenig löslich in heissem Wasser; löslich in ca. 120 Teilen siedendem Alkohol. Leicht löslich in Alkalien und Ammoniak.

2,6,8-Trichlorpurin,



Nach E. Fischer[1]) wird fein gepulvertes 8-Oxy-2,6-dichlorpurin mit der 70fachen Menge Phosphoroxychlorid im geschlossenen Gefäss 4 Stunden im Oelbade auf 150—155° unter möglichst häufiger Bewegung der Masse erhitzt. Zum Schluss der Operation muss eine klare, nur schwach gelb gefärbte Lösung entstanden sein. Verdampft man dieselbe

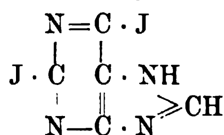
[1]) Ber. **30** (1897) 2221.

jetzt im Vakuum, bis das Phosphoroxychlorid möglichst vollständig entfernt ist, so bleibt ein amorpher Rückstand, welcher beim Schütteln mit kaltem Wasser kristallinisch wird. Das farblose Produkt wird filtriert und mit kaltem Wasser gewaschen. Seine Menge beträgt fast ebensoviel wie diejenige des angewandten Oxydichlorpurins. Man laugt zunächst mit der 5fachen Gewichtsmenge Aether aus, wobei der grösste Teil in Lösung geht. Nach dem Verdampfen des Aethers wird der kristallisierende Rückstand mit der 60fachen Menge Wasser ausgekocht, wobei das Trichlorpurin anfangs schmilzt und sich völlig löst, während ein ihm beigemengter Fremdkörper als feste Masse zurückbleibt. Aus der heiss filtrierten Flüssigkeit fällt beim Erkalten das Trichlorpurin in feinen farblosen Blättchen aus, welche schon fast rein sind. Ihre Menge beträgt nach dem Trocknen bei 110° ungefähr 65% des angewandten Oxychlorpurins.

Zur völligen Reinigung löst man das Produkt in der 4fachen Menge warmen Wassers unter Zusatz von Ammoniak. Beim Erkalten scheidet sich das Ammoniumsalz in langen Nadeln aus, welche grösstenteils zu kugelförmigen Aggregaten vereinigt sind. Dieselben werden nach dem Abkühlen auf 0° filtriert und mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen. Man löst das Salz wieder in warmem Wasser, kühlt ab und übersättigt, bevor die Kristallisation beginnt, mit Salzsäure. Dann kristallisiert das reine Trichlorpurin in schönen grossen Blättern. Der Verlust, welchen man bei dieser Reinigung erleidet, beträgt kaum mehr als 5%.

Eigenschaften: Grosse Blätter, welche lufttrocken 5 Mol. Kristallwasser enthalten, welches bei mehrstündigem Erhitzen auf 110° völlig entweicht. Die trockene Substanz beginnt beim raschen Erhitzen gegen 180° zu sintern und zersetzt sich zwischen 184 und 186° unter plötzlicher Schmelzung und starker Gasentwicklung. Löslich in ca. 70 Teilen heissen Wassers.

2,6-Dijodpurin,



Nach E. Fischer[1]) werden 3 g getrocknetes und fein gepulvertes Trichlorpurin mit 30 g stark gekühlter, farbloser Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,96) und überschüssigem, gepulvertem Jodphosphonium 12 Stunden bei 0° geschüttelt und nochmals 12 Stunden bei derselben

[1]) Ber. 31 (1898) 2561.

Temperatur aufbewahrt. Es findet dabei keine Lösung statt; trotzdem erfolgt eine völlige Umwandlung der Chlorverbindung. Die bräunliche Flüssigkeit wird samt dem Niederschlag in 90 ccm eiskaltes Wasser eingegossen und der schwach gelblich gefärbte, ungelöste Körper nach einigem Stehen in Eis filtriert. Derselbe enthält das Dijodpurin. Er wird zunächst in ca. 60 ccm sehr verdünntem Ammoniak heiss gelöst; beim Wegkochen des Ammoniaks fällt dann das Dijodpurin als schwach gelbes, kristallinisches Pulver aus.

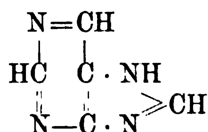
Die Ausbeute beträgt 65—70% des angewandten Trichlorpurins.

Zur völligen Reinigung dient die Ueberführung in das Ammoniumsalz. Zu seiner Bereitung suspendiert man die Jodverbindung in der 10fachen Menge heissen Wassers, fügt starkes Ammoniak bis zur völligen Lösung hinzu und behandelt die heisse Lösung mit Tierkohle. Aus dem erkalteten Filtrat kristallisiert das Ammoniumsalz langsam in glänzenden, ziemlich kompakten, flächenreichen Formen. Ist dasselbe noch gelb, so wird es nach Entfernung der Mutterlauge von neuem in heissem verdünntem Ammoniak gelöst und durch abermalige Behandlung mit Tierkohle völlig entfärbt. Löst man das reine Salz wieder in verdünntem Ammoniak und versetzt heiss mit Schwefelsäure, so fällt das reine Dijodpurin als farbloses Pulver aus.

Ausbeute 40% des Trichlorpurins.

Eigenschaften: Farbloses kristallinisches Pulver, welches gegen 224° unter Zersetzung schmilzt. Löslich in etwa 800—900 Teilen siedendem Wasser und etwa 65 Teilen siedendem Alkohol.

Purin,



Die Darstellung von Purin kann nach E. Fischer[1]) in folgender Weise geschehen: 1 Teil sorgfältig gereinigtes Dijodpurin wird in 900 Teilen heissen Wassers gelöst und mit 6 Teilen Zinkstaub am Rückflusskühler gekocht. Es empfiehlt sich, während dieser Zeit einen ziemlich lebhaften Strom von Kohlensäure durch die Flüssigkeit zu leiten, um einerseits die Luft abzuhalten und anderseits das Absetzen des Zinkstaubes zu verhindern. Nach Beendigung der Operation ist das Purin vollständig als unlösliche Zinkverbindung gefällt, während die Flüssigkeit das Halogen als Jodzink enthält. Dieser Umstand erleichtert die Isolierung der Verbindung, denn es genügt, den Zinkstaub abzu-

[1]) Ber. **31** (1898) 2564.

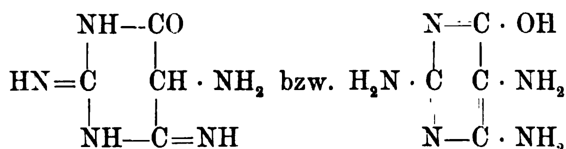
filtrieren, mit ungefähr der 5fachen Menge Wasser auf dem Wasserbade zu erhitzen und $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden mit Schwefelwasserstoff zu behandeln. Dadurch wird die Zinkverbindung zerlegt, und die filtrierte Flüssigkeit enthält das Purin fast frei von anorganischen Substanzen. Beim Verdampfen im Vakuum bleibt es als nahezu farblose Masse zurück. Es wird zunächst in wenig warmem Wasser gelöst und die Flüssigkeit 12 Stunden der Kristallisation überlassen. Dabei scheidet sich in geringer Menge ein chlorhaltiges Produkt ab, wenn das für den Versuch verwendete Dijodpurin nicht ganz sorgfältig gereinigt war. Die Mutterlauge wird abermals im Vakuum verdampft. Die Ausbeute an dem hiebei resultierenden Rohpurin beträgt etwa 20% des angewandten Jodkörpers oder 65% der Theorie.

Das Präparat enthält noch kleine Mengen einer Jodverbindung, von welcher es am besten durch Verwandlung in das Nitrat befreit wird. Man erwärmt zu diesem Zweck die Rohbase mit der 5fachen Menge Salpetersäure (spez. Gew. 1,16) rasch bis zum Sieden und fügt dann, um die weitere Einwirkung der Salpetersäure zu verhindern, das doppelte Volumen Alkohol hinzu. Beim Abkühlen kristallisiert das Purinnitrat; dasselbe wird nach einstündigem Verweilen der Flüssigkeit in einer Kältemischung filtriert. Das Salz ist gelbbraun gefärbt, und seine Menge beträgt etwa 22—25% des angewandten Dijodpurins. Es wird zunächst in wenig heissem Wasser gelöst, mit etwas Tierkohle gekocht und filtriert; das Filtrat wird mit der doppelten Menge Alkohol versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das Nitrat alsbald in kleinen, noch gelb gefärbten, kugeligen Kristallaggregaten ab. Da die völlige Entfärbung des Salzes durch weitere Kristallisation nicht gelingt, so wird es zur Umwandlung in die Base in warmem Wasser gelöst und mit einer warmen Lösung der doppelten Menge reinen Barythydrates versetzt. Hiebei entsteht ein geringer flockiger Niederschlag, welcher abfiltriert wird. Die gelbe Mutterlauge wird zunächst zur Entfernung des Barytes mit Kohlensäure behandelt, dann zur Beseitigung des Farbstoffes mit Tierkohle gekocht und das schliesslich resultierende, ganz schwach gelbe Filtrat im Vakuum zur Trockene eingedampft. Beim Auskochen des Rückstandes mit Alkohol geht das Purin leicht in Lösung, während Bariumnitrat zurückbleibt. Die alkoholische Flüssigkeit hinterlässt die Base beim Verdampfen als schwach gefärbte, kristallinische Masse, welche nahezu rein ist. Ein ganz farbloses Präparat gewinnt man daraus am raschesten durch Umkristallisieren aus Toluol. Zu dem Zweck kocht man mit der 500fachen Menge dieses Lösungsmittels etwa $^1/_2$ Stunde am Rückflusskühler, lässt das Filtrat durch Abkühlen kristallisieren und benutzt die Mutterlauge, um den Rest der Rohbase auszulaugen. Bei dieser Operation bleibt die gelbe Beimengung des Purins ungelöst.

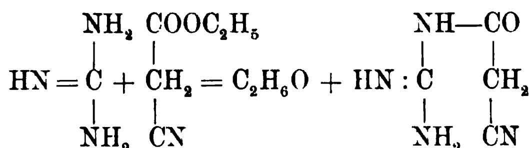
Ausbeute aus 35 g Dijodpurin nur 2 g reines Purin.

Eigenschaften: Farblose, mikroskopisch kleine Nädelchen (aus Toluol), die bei 211—212° (korr. 216—217°) schmelzen, nachdem sie vorher schwach sintern. Sehr leicht löslich in Wasser und in warmem Alkohol, weniger in heissem Essigester und Azeton.

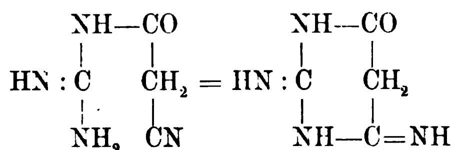
2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidin,



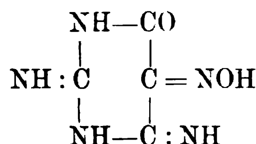
Zur Darstellung von 2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidin geht man von Guanidin aus, das man mit Zyanessigester zu Zyanazetylguanidin kondensiert:



Letztere Verbindung wird in 2,4-Diamino-6-oxypyrimidin umgewandelt:



Dieses wird durch salpetrige Säure in eine Isonitrosoverbindung verwandelt,



die sich leicht zum 2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidin reduzieren lässt.

Die ganze Synthese verläuft in den einzelnen Phasen sehr glatt und ist leicht auszuführen. Nach W. Traube[1]) verfährt man folgendermassen:

40 g Guanidinchlorhydrat werden in nicht zu viel absolutem Alkohol gelöst. Die Lösung vermischt man mit der Auflösung von

[1]) Ber. **33** (1900) 1371.

10 g Natrium in absolutem Alkohol, filtriert vom Chlornatrium ab und setzt 48 g Zyanessigester zu. Die Flüssigkeit erwärmt sich bald ziemlich stark und es beginnt die Ausscheidung eines kristallinischen Niederschlages. Nach 5—6 Stunden filtriert man diesen, der aus fast reinem Zyanazetylguanidin besteht, ab und gewinnt durch Eindampfen des Filtrates das gleichzeitig entstandene 2,4-Diamino-6-oxypyrimidin.

Sowohl das Zyanazetylguanidin als auch das Pyrimidinderivat können durch Umkristallisieren aus heissem Wasser gereinigt werden.

Zur Ueberführung des Zyanazetylguanidins in das isomere Pyrimidinderivat trägt man ersteres in stark verdünnte, heisse, wässerige Natronlauge ein und erhitzt rasch weiter bis zum Sieden, kühlt dann ab und versetzt mit Schwefelsäure in geringem Ueberschuss, wodurch das in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Sulfat der zyklischen Base gefällt wird. Auch das bei der Reaktion zwischen Guanidin und Zyanessigester direkt entstehende Pyrimidin gewinnt man für die weitere Verarbeitung zweckmässig als Sulfat, indem man die, wie oben erwähnt, nach dem Abfiltrieren des Zyanazetylguanidins verbleibende alkoholische Flüssigkeit eindampft und dann mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser versetzt. Das Sulfat lässt sich aus Wasser umkristallisieren.

Löst man das Sulfat des 2,4-Diamino-6-oxypyrimidins in siedendem Wasser und fügt Natriumnitritlösung im Ueberschuss zu, so scheidet sich fast augenblicklich die Isonitrosoverbindung als schön rosenroter Niederschlag aus, der in Wasser kaum löslich ist. Da das schwefelsaure Salz des Diaminooxypyrimidins auch in heissem Wasser ziemlich schwer löslich ist, so kann man bei der Verarbeitung grösserer Quantitäten zur Vermeidung allzu grosser Flüssigkeitsmengen dem Lösungswasser Natriumazetat zusetzen, was die Löslichkeit des Sulfates bedeutend erhöht. Die Reaktion der salpetrigen Säure tritt dann aber erheblich langsamer ein und es ist in manchen Fällen nötig, zur Vervollständigung derselben zum Schluss noch etwas verdünnte Schwefelsäure der Flüssigkeit zuzufügen.

Zur Reduktion des Isonitrosokörpers trägt man denselben fein gepulvert in die etwa 15—20fache Menge heissen Wassers ein und fügt allmählich die 3fache Menge (auf angewendete Isonitrosoverbindung berechnet) käuflicher Ammoniumsulfidlösung kalt hinzu. Man erhitzt dann vorsichtig weiter bis zum Beginn der Reaktion, die unter lebhaftem Aufwallen und Abscheidung von viel Schwefel eintritt, bevor der Siedepunkt der Flüssigkeit erreicht ist. Schliesslich erhitzt man zum Sieden und kocht, bis der Schwefelwasserstoff vertrieben ist; doch muss man sich überzeugen, ob der Schwefelniederschlag rein gelb ist oder noch Teilchen des roten Isonitrosokörpers beigemengt enthält. Ist letzteres der Fall, so muss noch etwas Schwefelammonium zugesetzt

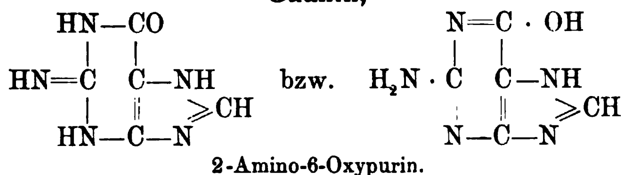
werden. Ist die Reduktion beendet, so saugt man vom Schwefel ab und lässt das Filtrat erkalten. Es scheidet sich dann aus demselben, falls es nicht zu verdünnt ist, der grösste Teil der Triaminoverbindung als schweres, mehr oder weniger gelb gefärbtes Kristallpulver ab. Aus dem Filtrat von diesem gewinnt man den Rest des gebildeten Triamins durch Zusatz von Schwefelsäure als schwer lösliches Sulfat.

Man kann die Base aus heissem Wasser unter Zusatz von Tierkohle und ein wenig eines passenden Reduktionsmittels, z. B. farblosen Schwefelammoniums, umkristallisieren und erhält sie dann fast rein in beinahe farblosen Kristallen. Sehr leicht ist das Sulfat der Verbindung rein zu erhalten durch Umkristallisieren aus heissem Wasser.

Ausbeute: Aus 40 g Guanidinchlorhydrat und der nötigen Menge Zyanessigester erhält man im ganzen 45 g 2,4-Diamino-oxypyrimidinsulfat (60% der Theorie), die ungefähr 37—38 g Isonitrosoverbindung (nahezu die theoretische Menge) liefern. Aus 20 g Isonitrosoverbindung werden 10,5 g freie Triaminobase und die gleiche Menge Sulfat derselben erhalten (ca. 90% der Theorie).

Eigenschaften: Farblose Kristalle, die sich aus heissem Wasser umkristallisieren lassen. Ihre Lösung ist sehr luftempfindlich und färbt sich z. B. in Gegenwart von Ammoniak an der Luft augenblicklich intensiv violett.

Guanin,



2-Amino-6-Oxypurin.

I. Aus Guano.

Guano wird nach Strecker[1]) in Wasser verteilt, allmählich mit Kalkmilch versetzt und zum Kochen erhitzt. Die braune Lösung wird durch ein Koliertuch abgeseiht. Man wiederholt dieses Verfahren, solange die Flüssigkeit sich noch färbt, wodurch die färbende Substanz neben grossen Mengen von Ammoniak, flüchtigen Säuren und anderem in Lösung geht, während Guanin und Harnsäure beinahe vollständig zurückbleiben. Der Rückstand wird hierauf mit Soda wiederholt ausgekocht, solange die Lösungen noch auf Zusatz von Salzsäure einen Niederschlag geben. Die vereinigten Lösungen werden mit Natriumazetat und dann bis zur stark sauren Reaktion mit Salzsäure versetzt,

[1]) Ann. 118 (1861) 152.

wobei ein Gemisch von Guanin und Harnsäure ausfällt. Der Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen und siedend heiss mit mässig verdünnter Salzsäure behandelt, worauf man die Lösung von der Harnsäure abfiltriert und zur Kristallisation eindampft.

Die abgeschiedenen Kristalle von Guaninchlorhydrat enthalten stets Harnsäure beigemengt; man scheidet daraus das Guanin durch Kochen mit verdünntem Ammoniak ab und löst es in starker Salpetersäure kochend auf, wodurch die beigemengte Harnsäure zerstört wird, so dass beim Erkalten reine, nur gelblich gefärbte Kristalle von salpetersaurem Guanin sich absetzen. Durch Zusatz von überschüssigem Ammoniak gewinnt man daraus Guanin, welches nur schwach gelblich gefärbt ist.

II. Synthetische Darstellung.

Nach W. Traube[1]) geht man von 2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidin (das nicht ganz rein sein muss) oder von dessen schwefelsaurem Salz aus.

Man löst die Base bzw. das Sulfat unter Zusatz der äquivalenten Menge ameisensauren Natriums in der 8—10fachen Menge etwa 90proz. Ameisensäure und kocht 4—5 Stunden in einem Kolben am Rückflusskühler. Bisweilen scheidet sich ein Teil des gebildeten Guanins schon während des Kochens, vermutlich an Ameisensäure gebunden, aus und verursacht dann heftiges Stossen. Man tut in diesem Falle gut daran, vom Niederschlag abzufiltrieren und das Filtrat von neuem zu kochen.

Will man prüfen, ob alles Triaminooxypyrimidin in Guanin übergegangen ist, so verdampft man eine kleine Probe des Reaktionsgemisches auf einem Uhrglas auf dem Wasserbade zur Trockene, setzt zum Rückstand einige Tropfen rauchender Salpetersäure und dampft von neuem ein, um zu sehen, ob nunmehr ein rein gelb gefärbter Rückstand hinterbleibt. Ist dies der Fall, so ist kein Triamin mehr vorhanden, dessen Gegenwart sich dadurch zu erkennen gibt, dass der beim Abdampfen mit Salpetersäure verbleibende Rückstand nicht rein gelb, sondern an den Rändern rot und violett gefärbt ist.

Ist die Umwandlung in Guanin beendet, so wird der Inhalt der Schale auf einem Wasserbade zur Trockene gebracht, der Rückstand in nicht zu verdünnte Schwefelsäure eingetragen und erhitzt, bis völlige Lösung erfolgt ist. Darauf wird noch einige Zeit unter Zusatz von Tierkohle weiter gekocht, schliesslich filtriert und aus dem Filtrat durch Ammoniak noch etwas gelb gefärbtes Guanin ausgefällt. Zur völligen

[1]) Ber. **33** (1900) 1378.

Reinigung wird dieses unter Zusatz von Tierkohle abermals in verdünnter Schwefelsäure gelöst und aus der filtrierten Flüssigkeit beim Erkalten als Sulfat gewonnen. Aus der Lösung des letzteren wird nunmehr durch Ammoniak chemisch reines Guanin niedergeschlagen.

Aus 10 g 2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidin erhält man 7—8 g Guanin.

Eigenschaften: Amorphes Pulver, welches in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist.

Zyanwasserstoff, HCN.

Blausäure; Acidum hydrozyanicum.

I. Darstellung von wasserfreier Blausäure aus Ferrozyankalium.

Nach Gattermann[1]) verfährt man folgendermassen:

In einem Rundkolben von ca. 2 Liter Inhalt werden 200 g nicht allzu fein zerstossenes Ferrozyankalium mit einem erkalteten Gemisch von 160 g konzentrierter Schwefelsäure und 280 g Wasser übergossen. Der Kolben wird mit einem sehr gut schliessenden Kautschukstopfen versehen, in den eine mit Quecksilber gefüllte, dicht unter dem Korke endigende Sicherheitsröhre und eine breite Glasröhre von etwa 1 cm Durchmesser und 40 cm Höhe, welche als Rückflusskühler dient, gut schliessend eingesetzt werden. Die bei nicht zu starkem Erhitzen (Sandbad oder Asbestteller) entweichenden Blausäuredämpfe passieren von hier aus noch ein engeres, nach unten laufendes Glasrohr, welches mit einem System von 3 Chlorkalziumröhren in Verbindung steht. Damit sich die Blausäure nicht schon in diesen kondensiert, werden sie in ein mit Wasser von 40° gefülltes Gefäss fast vollständig eingetaucht. Den Abschluss dieser Trockenröhren bildet ein Dreiwegehahn, der den Zweck hat, zu jeder beliebigen Zeit den Kolben mit der Abzugsöffnung verbinden zu können. Die aus den Chlorkalziumröhren entweichende Blausäure wird in einem gut wirkenden Liebigschen Kühler kondensiert und in einem mit dem Kühler durch einen Gummistopfen verbundenen und gut gekühlten Gefäss, das mit der Abzugsöffnung in Verbindung steht, aufgefangen.

Wegen der grossen Giftigkeit der Blausäure darf die Darstellung nur unter einem gut wirkenden Abzug vorgenommen werden. Da Gemische von Blausäuregas und Luft explosiv sein können, darf die Lockflamme unterm Abzug nicht angezündet werden.

---

[1]) Ann. **357** (1907) 318.

II. Darstellung von wasserfreier Blausäure aus Zyankalium [1]).

100 g möglichst karbonatfreies Zyankalium werden nach Made und Panting in haselnussgrossen Stücken in einem geräumigen Erlenmeyerkolben mit Tropftrichter und Gasableitungsrohr (Glasschliff) gebracht, an diesen schliessen sich zwei mit einem Gemisch von geschmolzenem und gekörntem Chlorkalzium gefüllte U-Röhren. Beide Trockenröhren tauchen in ein Gefäss, das mit Wasser von 35 ° gefüllt ist. Auf diese reihen sich wieder 2 U-Röhren, welche an ihrer tiefsten Stelle je ein Abflussröhrchen mit Hahn angeschmolzen haben, in ihnen wird das Gas verdichtet, die erste derselben wird durch eine Kältemischung, bestehend aus Eis, Wasser und so viel Salz gekühlt, dass ihre Temperatur ungefähr —10 ° beträgt, die nächste Verdichtungsröhre soll eine Temperatur von 20 ° besitzen. Es ist nicht ratsam, die erste Röhre viel unter die angegebene Temperatur abzukühlen, weil sich sonst in ihr bald Blausäurekristalle abscheiden würden, welche Veranlassung zur Verstopfung des Gasweges bieten könnten. Die Abflussröhrchen der beiden Verdichtungsröhren gehen durch Korke, welche in die Hälse von zwei mit Eis gekühlten Sammelflaschen für die flüssige Blausäure eingesetzt sind. Vor Beginn der Zersetzung wird durch den ganzen Apparat längere Zeit ein vollkommen trockener Luftstrom geführt. Zur Gewinnung von Zyanwasserstoff wird ein erkaltetes Gemisch aus gleichen Raumteilen konzentrierter Schwefelsäure und Wasser (je 100 ccm) durch den Tropftrichter langsam zufliessen gelassen und zwar wird die Geschwindigkeit dieses Vorganges so geregelt, dass in die erste Flasche ungefähr ein Tropfen flüssiger Blausäure pro Sekunde fällt. Jeder einfallende Tropfen bewirkt ein Aufbrausen und eine Temperaturerhöhung. Die Hauptmenge der Säure sammelt sich in der ersten Flasche an, die nächste Flasche enthält bloss 2—3% davon, und aus dem letzten U-Rohr entweichen nur Spuren von gasförmigem Zyanwasserstoff. Wenn die Entwicklung gegen Ende des Versuches schwächer wird, kann man den Kolbeninhalt nach und nach bis zum beginnenden Sieden erhitzen.

Durch nochmalige Destillation im Wasserbade unter Zugabe von etwas Phosphorpentoxyd lässt sich reiner Zyanwasserstoff, Sdp. 26,5 °, erhalten.

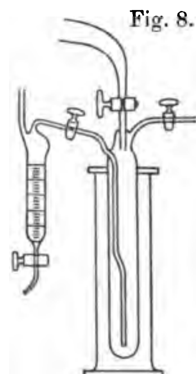
Gegenwart selbst sehr geringer Mengen Blausäure wird am sichersten beim Rauchen einer Zigarre erkannt, da diese in blausäurehaltiger Luft einen äusserst charakteristischen, eigentümlichen Geschmack zeigt. der schon auftritt, wenn die Blausäure durch den Geruch noch nicht wahrnehmbar ist.

---

[1]) J. Chem. Soc. **73** (1898) **256**; s. auch Ber. **54** (1921) 110.

Eigenschaften: Charakteristisch farblose riechende Flüssigkeit vom Sdp. 26,5°; erstarrt in einer Kältemischung und schmilzt dann bei —14°. Brennt mit violetter Flamme. In vollkommen reinem Zustand ist die Säure ganz beständig. In Gegenwart einer Spur von Ammoniak (Zyanammonium) zersetzt sie sich aber unter Abscheidung brauner Azulminsäure. Mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnis mischbar.

Fig. 8.



Für das Aufbewahren und Abmessen von wasserfreier Blausäure hat Steinkopf [1]) einen Apparat empfohlen, aus dem die Flüssigkeit in ein Messgefäss gedrückt werden kann und dessen Handhabung aus der Figur ohne weiteres ersichtlich ist.

III. Darstellung von wässeriger Blausäure.

Zur Darstellung wässeriger Blausäure verfährt man wie oben, unterlässt aber die Einschaltung der Trockenröhren und fängt das Gas in Wasser auf.

Spez. Gewichte verschieden konzentrierter wässeriger Blausäurelösungen:

Gewichtsproz. HCN	Spez. Gew.	Gewichtsproz. HCN	Spez. Gew.
1	0,9988	9	0,9811
2	0,9974	10	0,9781
3	0,9958	11	0,9749
4	0,9940	12	0,9716
5	0,9919	13	0,9681
6	0,9895	14	0,9645
7	0,9869	15	0,9608
8	0,9840	16	0,9570

K. Ziegler empfiehlt zum Aufbewahren der Blausäure das Einschmelzen mit etwas gekörntem Chlorkalzium. Sie bleibt dann stets monatelang wasserhell und klar, während eine Säure ohne diesen Zusatz oft nach kurzer Zeit sich gelb färbt oder gar schliesslich unter starker Bildung von Azulminsäure sich völlig verändert [2]).

Azetonitril, $H_3C \cdot C \equiv N$.

Methylzyanid; Nitril der Essigsäure; Aethannitril.

Nach Walden [3]) verfährt man zur Darstellung von Azetonitril folgendermassen:

[1]) Chem. Ztg. **34** (1910) 1319.
[2]) Ber. **54** (1921) 112.
[3]) Ber. **40** (1907) 3215.

65 g gepulvertes Zyankalium (1 Mol.) wird in etwa 50—60 g Wasser nahezu gelöst; zu dieser Lösung bringt man in 3 Portionen 126 g Dimethylsulfat (1 Mol.), wobei jedesmal intensiv geschüttelt wird. Die Wechselwirkung tritt hiebei ohne äussere Wärmezufuhr ein; man muss sogar für Kühlung durch Eiswasser Sorge tragen, da bei schnellem Arbeiten die Reaktionswärme das gebildete Azetonitril zum Sieden bringt. Die milchige Flüssigkeit wird alsdann im kochenden Wasserbade fraktioniert destilliert, wobei zwischen 76—82° an rohem (wässerigem) Azetonitril etwa 41 g übergehen. Die im Kolben verbleibende wässerige Salzlösung wird vorsichtig mit weiteren 65 g (1 Mol.) Zyankalium versetzt und im Wasserbade am Kühler erwärmt. Der Kolben muss gross gewählt und die Erwärmung gelinde gesteigert werden, da durch die Reaktionswärme leicht ein zu stürmischer Verlauf der Umsetzung (Ueberschäumen) bewirkt wird. Durch Abkühlen und neues Erwärmen kann die Reaktionsgeschwindigkeit leicht geregelt werden. Bei richtiger Führung des Prozesses genügt die Selbsterwärmung des Gemisches, um ein gleichmässiges Abdestillieren des Azetonitrils auch ohne äussere Erwärmung zu bewirken. Wenn die Destillation nachlässt, wird der Kolben in ein siedendes Wasserbad versenkt und alles bis zum Erstarren des Kolbeninhaltes abdestilliert. Das zwischen 77—82° übergehende Destillat wiegt wiederum 40—44 g. Die Ausbeute kommt der theoretischen nahe.

Zur Reindarstellung trocknet man die Flüssigkeit mit Pottasche und fraktioniert sie.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, die bei tiefer Temperatur zu Kristallen vom Schmp. —41° erstarrt. Sdp. 81—82°. Spez. Gew. 0,7891 (bei 15°). Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar; wird aus konzentrierter Lösung durch Salze, z. B. Pottasche, abgeschieden.

Propionitril, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CN$.

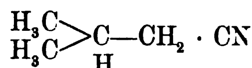
Nitril der Propionsäure; Propannitril.

Die Darstellung von Propionitril geschieht nach Walden[1]) ganz analog derjenigen des Azetonitrils, jedoch unter Anwendung von Diäthylsulfat an Stelle des Dimethylsulfates. Die Reaktion verläuft weniger stürmisch und erfordert Wärmezufuhr von aussen.

Eigenschaften: Aetherisch riechende Flüssigkeit vom Sdp. 97° und vom spez. Gew. 0,80101 bei 0°. In Wasser ziemlich leicht löslich; wird durch Chlorkalzium aus der Lösung wieder ausgeschieden.

[1]) Ber. **40** (1907) 3216.

Isobutylzyanid,



Nitril der Isovaleriansäure; Methyl-3-butannitril-1.

Nach Erlenmeyer und Hell[1]) werden 300 g Isobutyljodid mit 98 g Zyankalium, 98 g Alkohol und 25 g Wasser am Rückflusskühler 3 Tage lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit ist die Zersetzung zum grössten Teil beendigt. Man lässt erkalten und giesst die braun gefärbte Lösung vom ausgeschiedenen Jodkalium ab. Den Alkohol destilliert man auf dem Wasserbade ab, wobei sich neue Mengen von Jodkalium abscheiden. Man giesst wieder ab, wäscht mit etwas absolutem Alkohol nach und destilliert hierauf die Flüssigkeit über freier Flamme. Das Destillat, eine ölige Flüssigkeit, enthält noch beträchtliche Mengen Isobutyljodid.

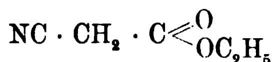
Die Trennung des Zyanides vom Jodid lässt sich am besten durch Destillation mit Wasserdämpfen ausführen. Es geht hierbei mit den Wasserdämpfen hauptsächlich das Jodid über, während das Zyanid als eine auf dem Wasser schwimmende Oelschicht zurückbleibt, die allerdings noch etwas Jodid enthält.

Die Oelschicht wird nun abgehoben und mit geschmolzenem Chlorkalzium getrocknet. Aus der wässerigen Flüssigkeit lässt sich durch Schütteln mit Aether noch eine ziemlich grosse Menge Zyanid gewinnen.

Das Ganze wird hierauf durch fraktionierte Destillation gereinigt, wobei der grösste Teil zwischen 125 und 130° übergeht. Durch häufiges Wiederholen dieser Operation lässt sich ein Produkt erhalten, welches zwischen 126 und 128° siedet. Dasselbe enthält nur Spuren von Jodid.

Eigenschaften: Wasserhelle ölige Flüssigkeit von bittermandelölähnlichem Geruch, das unter 714 mm Druck bei 126—128° siedet. Spez. Gew. 0,8060 (bei 20°).

Zyanessigsäureäthylester,



Zyanessigester, Propannitrilsäure-äthylester.

Nach Noyes[2]) werden 100 g Chloressigester, den man durch Schütteln mit Sodalösung von freier Chloressigsäure befreit hat, mit 54 g reinem Zyankalium und 70 ccm Methylalkohol 4 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten saugt man die Flüssigkeit

[1]) Ann. **160** (1871) 266.

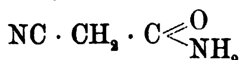
[2]) J. Am. Chem. Soc. **26** (1904) 1545; s. auch Ber. **55** (1922) 1258.

möglichst vollständig von der Kristallmasse ab, destilliert den Methylalkohol ab und wäscht die Masse noch einmal mit dem Destillat aus. Aus der Waschflüssigkeit wird der Alkohol wieder abdestilliert und der Rückstand mit der Hauptmenge vereinigt. Diese wird mit etwas Aether versetzt, wodurch ein wenig unlösliche Substanz ausgefällt wird. Die abfiltrierte Lösung wird 2—3mal unter vermindertem Druck destilliert.

Ausbeute etwas mehr als 50%.

Eigenschaften: Flüssigkeit vom Sdp. 207° und vom spez. Gew. 1,0664. Leicht löslich in Ammoniak.

Zyanazetamid,



$$NC \cdot CH_2 \cdot C{<}^{O}_{NH_2}$$

Propanamidnitril.

Zyanazetamid wird nach Hesse[1]) am besten in folgender Weise dargestellt:

Man giesst langsam Zyanessigester (1 Mol.) in 28proz. wässeriges Ammoniak (2 Mol.), wobei man beide Reagentien auf 0° abkühlt. Der Ester löst sich auf und scheidet bald eine Kristallmasse ab. Man kühlt nun auf —15° ab, saugt die Substanz ab und wäscht mit Eiswasser, bis nur noch schwacher Ammoniakgeruch wahrnehmbar ist. Dann trocknet man auf Ton an der Luft, zuletzt bei 100°.

Ausbeute 70—80% der Theorie.

Eigenschaften: Weisse hexagonale Platten, die unzersetzt bei 120° schmelzen. Bei der Destillation (auch im Vakuum) zersetzt sich die Substanz. Löslich in 6,5 Teilen kalten Wassers, in 55 Teilen kalten Alkohols; nicht sehr löslich in Aether, Chloroform und Ligroin.

Zyanazetessigsäureäthylester,



$$H_3C \cdot CO \cdot C{<}^{H}_{CN}CO_2 \cdot C_2H_5$$

Nach Michael und Eckstein[2]) verfährt man folgendermassen:

In eine eisgekühlte Mischung von 10 g Zyanessigsäureäthylester und 14 g Pyridin werden vorsichtig 10,4 g Azetylchlorid eingetropft. Es macht sich sofort eine ziemlich lebhafte Einwirkung bemerkbar, die durch Abkühlen und Schütteln gemildert werden muss. Nach 24stündigem Stehen im Eisschrank ist das Azetylchlorid verbraucht. Die

[1]) Am. Chem. J. **18** (1896) 723; s. auch Ber. **55** (1922) 1258.

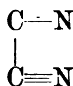
[2]) Ber. **38** (1905) 51.

Reaktionsmasse wird nun mit trockenem Aether ausgezogen, der das salzsaure Pyridin ungelöst zurücklässt; doch ist Ausschütteln der Aetherlösung mit verdünnter Schwefelsäure notwendig, um die letzten Spuren Pyridin zu entfernen. Die gewaschene ätherische Lösung wird mit kalter 10proz. Natronlauge extrahiert. Die alkalische Lösung ergibt beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure ein schwach gefärbtes Oel, das mit Aether extrahiert und im Vakuum fraktioniert wird.

Die erste Fraktionierung liefert, neben geringen Mengen von Essigsäure, 5 g eines unter 12 mm Druck bei 104—107° siedenden Oeles. Eine zweite Fraktionierung dieses Teiles ergibt 3,5 g Oel, das konstant bei 104° (10 mm Druck) übergeht und rasch zu farblosen Nadeln erstarrt.

Eigenschaften: Farblose Nadeln vom Schmp. 23°. Zersetzt sich bei längerem Stehen am Licht langsam unter schwacher Gelbfärbung.

Zyan,



Dizyan, Oxalsäurenitril; Aethandinitril.

Zur Darstellung von Zyan verfährt man nach H. Erdmann[1]) folgendermassen:

In einem Kolben von ca. 2 Liter Inhalt löst man 200 g Kupfervitriol in 400 ccm Wasser auf und lässt zu der Lösung eine konzentrierte wässerige Lösung von Zyankalium allmählich durch einen Tropftrichter zufliessen. Die Zyanentwicklung tritt sofort lebhaft ein und wird durch Zugabe der Zyankaliumlösung reguliert. Beim Nachlassen der Reaktion erwärmt man in einem Wasserbade. Das entweichende Gas leitet man zuerst durch eine leere trockene Waschflasche, dann durch ein U-Rohr, welches mit Chlorkalzium gefüllt ist.

Das hinterbleibende Kupferzyanür kann wieder zur Darstellung von Zyangas dienen. Man giesst zu diesem Zweck nach dem Aufhören der Gasentwicklung die Flüssigkeit von dem ausgefallenen Kupferzyanür ab und bringt in das feuchte Zyanür 450 ccm Eisenchloridlösung vom spez. Gew. 1,26, worauf das entweichende Zyangas in derselben Weise, wie oben angegeben, gereinigt wird.

Wendet man nicht absolut reines Zyankalium an, so ist dem Zyan Kohlensäure beigemengt.

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke; Ber. 18 (1885) 321 Ref.

Eigenschaften: Giftiges farbloses Gas von stechendem Geruch, welches mit pfirsichblütenroter Farbe brennt. Verdichtet sich beim Abkühlen auf —25° (oder bei gewöhnlicher Temperatur unter einem Druck von 5 Atmosphären) zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit. Bei noch tieferer Temperatur erstarrt es zu durchsichtigen Kristallen, die bei —34° schmelzen.

1 Vol. Wasser von 20° absorbiert 4,5 Mol. Zyan. Die wässerige Lösung färbt sich bald braun und zersetzt sich zu oxalsaurem und ameisensaurem Ammonium, Zyanwasserstoff und Harnstoff, unter Ausscheidung eines braunen Körpers, der sog. Azulminsäure.

Chlorzyan, ClC ≡ N.

Die Darstellung von Chlorzyan geschieht nach Hantzsch und Mai[1]), indem man bei 0° gesättigtes Chlorwasser vorsichtig unter Kühlung mit Zyankaliumlösung tropfenweise versetzt, bis alles Chlor verbraucht ist, was man am Verschwinden der gelben Farbe erkennt. Die Lösung sättigt man alsdann nochmals mit Chlor bis zum Kristallisieren von Chlorhydrat und versetzt hierauf wieder mit Zyankalium. Ueberschuss an Zyankalium ist zu vermeiden, denn dasselbe zerstört das gebildete Chlorzyan unter Braunfärbung, weshab man auch durch Einleiten von Chlor in Zyankalium selbst bei guter Kühlung kein Chlorzyan isolieren kann. Aus der wässerigen Lösung wird das Chlorzyan durch Erhitzen im Wasserbade ausgetrieben. Es wird mit Chlorkalzium getrocknet und dann verdichtet.

Aus 1—$1^1/_2$ Liter Flüssigkeit werden etwa 20 g Chlorzyan gewonnen.

Eigenschaften: Leicht kondensierbares Gas von heftigem, zu Tränen reizendem Geruch. Siedet bei etwa 12—13° und erstarrt bei —5 bis —6°. 1 Vol. Wasser löst 25 Vol., 1 Vol. Aether löst 50 Vol., 1 Vol. Alkohol 100 Vol. Chlorzyan. Die alkoholische Lösung zersetzt sich bald.

Bromzyan, BrC ≡ N.

Für die Darstellung von Bromzyan gibt Scholl[2]), folgende empfehlenswerte Methode an:

Eine auf 0° abgekühlte Lösung von 65 g reinem Zyankalium (96—98proz.) in 120 g Wasser wird unter Eiskühlung und beständigem Schütteln in 150 g Brom, welches man mit wenig Wasser überschichtet, tropfenweise eingetragen. Trotzdem jeder zugesetzte Tropfen — be-

[1]) Ber. **28** (1895) 2471.

[2]) Ber. **29** (1896) 1822; s. auch Ber. **41** (1908) 523.

sonders im Anfange — heftiges Zischen bewirkt, verläuft die Einwirkung ohne jede Ausscheidung brauner Substanzen quantitativ. Auch braucht man die Temperatur nicht ängstlich auf 0° halten, da selbst ein zeitweiliges Ansteigen bis 30° Reinheit und Ausbeute des Produktes nicht beeinträchtigen. Gegen Ende der Reaktion scheidet sich ein kristallinischer Körper in solcher Menge ab, dass die Flüssigkeit zu einem dicken Brei gesteht. Es ist dies wahrscheinlich eine Doppelverbindung von Bromzyan mit Bromkalium, welche sich bei der nachfolgenden Destillation wieder spaltet. Ist das am Boden befindliche Brom verschwunden, was ziemlich genau mit dem Ende des Zusatzes der angegebenen Zyankaliummenge zusammenfällt, so fügt man noch einige Tropfen Zyankalium hinzu, bis die Bromfarbe der Lösung gerade in Gelb übergegangen ist, aber nicht mehr, da ein weiterer Zusatz Braunfärbung unter Bildung azulminartiger Massen bewirkt. Die ganze Reaktionsmasse wird nun aus einer Retorte in einem auf 65—70° erwärmten Wasserbade destilliert, wobei man gegen 90 g (90% der Theorie) noch feuchten Bromzyans in schneeweissen Nadeln erhält. Zum Trocknen kann es mehrmals über Chlorkalzium destilliert werden.

Eigenschaften: Nadeln oder Würfel von heftig angreifendem Geruch, die bei 52° schmelzen. Unter 750 mm Druck siedet die Substanz bei 61,3°. Wird von Alkohol zersetzt.

Jodzyan, JC — N.

Nach Seubert und Pollard[1]) werden je 10 g fein gepulvertes und wohl getrocknetes Quecksilberzyanid und Jod im Mörser rasch zusammengemischt und hierauf, mit Glasperlen gemengt, um die Masse porös zu erhalten, in ein weites Reagenzglas eingefüllt. Dieses wird in ein an einem Ende zugeschmolzenes starkwandiges Glasrohr eingeschoben, und auf dessen oberes Ende ein Chlorkalziumrohr aufgesetzt.

Die Masse wird nun 2—3 Tage in die Sonne gestellt, bis die Reaktion im wesentlichen beendet ist, was sich durch die Rotfärbung der Mischung kundgibt. Erst dann wird die Röhre in ein tiefes Wasserbad so eingesetzt, dass der ganze untere, das Reagenzglas mit der Reaktionsmasse enthaltende Teil erhitzt wird, der obere aber frei herausragt und der Luftkühlung zugänglich ist. In diesem oberen Teil der Röhre setzt sich das Jodzyan in schönen farblosen Nadeln ab, die sich schliesslich zu einer zähen, fest am Glase haftenden Masse verfilzen. Zu Anfang der Erhitzung etwa auftretende geringe Mengen von freiem Jod werden am einfachsten so entfernt, dass man nach dessen Austreibung das Glas mit der Mischung von Quecksilberjodid und Jodzyan

[1]) Ber. **23** (1890) 1062.

in ein anderes, reines Sublimationsrohr einschiebt und hierauf weiter erhitzt. Evakuieren des Rohres und Erhitzen im Luftbade oder mit freier Flamme bringt leicht den Nachteil mit sich, dass etwas Jodquecksilber verflüchtigt wird und das Jodzyan verunreinigt.

Das angegebene Verfahren gestattet die Darstellung geringerer Mengen Jodzyan ohne nennenswerte Belästigung durch die widerlichen, giftigen Dämpfe dieses Körpers.

Eigenschaften: Lange, farblose Nadeln von stechendem Geruch. Schmp. 146,5 ° Löslich in Wasser, leichter in Alkohol und noch leichter in Aether.

Zyanamid, $H_2N \cdot CN$.

Karbaminsäurenitril.

Zur Darstellung von Zyanamid geht man zweckmässig vom käuflichen Kalziumzyanamid aus. Man versetzt nach Reis[1]) 100 g Kalkstickstoff, der frei sein muss von Teerölen, mit $^1/_2$ Liter Wasser, fällt den Kalk unter Schütteln und Kühlen mit der berechneten Menge Oxalsäure, schüttelt noch 2 Stunden, dampft dann das Filtrat im Vakuum ein und kristallisiert zweimal aus Aether um.

Ausbeute 75—80 °.

Baum[2]) empfiehlt folgende Methode: 75 g Kalkstickstoff werden mit 400 ccm Wasser $^1/_2$ Stunde lang kräftig verrührt. Dann wird abgesaugt und der Rückstand wieder mit etwa 400 ccm Wasser ebensolange verrührt. Das zweite Filtrat wird zum Ausziehen einer neuen Portion Kalkstickstoff von 75 g verwendet usw., bis die systematisch fortgesetzte Auslaugung jeder Partie mit viermaligem Wasserwechsel eine möglichst gesättigte Kalziumzyanamidlösung liefert, die mit Schwefelsäure neutralisiert wird. Nach dem Absaugen von Gips wird im Vakuum eingedampft. Der beim Abkühlen erstarrende Rückstand wird in Aether aufgenommen; beim Abdestillieren dieses Lösungsmittels hinterbleibt reines Zyanamid.

Ausbeute fast quantitativ.

Eigenschaften: Farblose Kristalle vom Schmp. 40 °. Zerfliesslich; in Wasser äusserst leicht löslich, mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol. Geht bei längerem Aufbewahren in Dizyandiamid über.

---

[1]) Biochem. Zeitschr. **25,** 460; C.-B. 1910, II, 377.

[2]) Biochem. Zeitschr. **26,** 325; C.-B. 1910, II, 639.

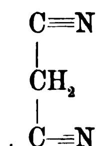
Dimethylzyanamid, $(CH_3)_2N \cdot CN$.

Zyandimethylamin.

Man lässt nach Wallach[1]) 1 Mol. Bromzyan auf eine ätherische Lösung von 2 Mol. Dimethylamin einwirken. Es scheidet sich alsbald Dimethylammoniumbromid aus, während das methylierte Zyanid in der ätherischen Lösung bleibt. Man destilliert nun den Aether bei gewöhnlichem Druck ab und rektifiziert den Rückstand im Vakuum.

Eigenschaften: Oel, welches unter 14 mm Druck bei 52° siedet.

Malonsäurenitril,



Propandinitril.

Man vermischt nach Hesse[2]) trockenes Zyanazetamid als feines Pulver gut mit dem gleichen Gewicht Phosphorpentachlorid und bringt die Masse in einen Destillierkolben, dessen Volumen eben viermal so gross ist als dasjenige des Gemisches. Man schaltet einen Brühlschen Apparat vor und evakuiert unter Erhitzen der Mischung auf dem Wasserbade auf etwa 90°. Es entwickelt sich dann Chlorwasserstoff in grossen Mengen. Wenn die Flüssigkeit ruhig siedet und keine Gasentwicklung mehr stattfindet, ersetzt man das Wasserbad durch ein Metallbad und destilliert sofort eine dunkelbraune Flüssigkeit über. Das Destillat wird noch zweimal destilliert, um es von Spuren Phosphoroxychlorid zu befreien.

Die Ausbeute an gereinigtem Produkt beträgt mindestens 70% der Theorie.

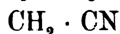
Eigenschaften: Weisse, bei 29° schmelzende eisähnliche, feste Masse. Sdp. 219—220° unter gewöhnlichem Druck, 99° bei 11 mm Druck. Beim Stehen (auch im Dunkeln) tritt Braunfärbung ein. Löslich in der Kälte in 7,5 Teilen Wasser, 2,5 Teilen Alkohol, 5 Teilen Aether, 10 Teilen Eisessig und 10 Teilen Chloroform.

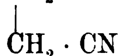
---

[1]) Ber. **32** (1899) 1873.

[2]) Am. Chem. (7) **18** (1896) 726.

Aethylenzyanid,





Bernsteinsäuredinitril, Butandinitril.

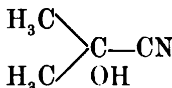
Nach Fauconnier[1]) verfährt man folgendermassen:

In einem mit Rückflusskühler und Tropftrichter versehenen Kolben erhitzt man eine Lösung von 300 g Aethylenbromid in 600 ccm absolutem Alkohol zum Sieden und gibt dann eine gesättigte Lösung von 200 g Zyankalium in Wasser tropfenweise hinzu. Jeder Tropfen veranlasst eine Abscheidung von Bromkalium; nach weniger als 2 Stunden ist die Umsetzung vollendet. Man lässt den Niederschlag von Bromkalium absitzen; dekantiert die Flüssigkeit und verdampft sie auf dem Wasserbade im Vakuum. Den im Destillationsgefäss hinterbleibenden Rückstand nimmt man mit absolutem Alkohol auf und destilliert die Lösung im Vakuum erst aus dem Wasserbade, dann über freiem Feuer. Das Aethylenzyanid erstarrt in der Vorlage zu einer farblosen, meist kristallinischen Masse.

Die Ausbeute beträgt 95—100 g.

Eigenschaften: Farblose, kristallinische Masse, die bei 54° schmilzt und unter 10 mm Druck bei 147° siedet. Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck.

Azetonzyanhydrin,



Methyl-2-propanol-2-nitril; Nitril der α-Oxyisobuttersäure.

Man versetzt nach Ultée[2]) ein Gemisch molekularer Mengen von Azeton und wasserfreier Blausäure am Rückflusskühler mit einer geringen Menge Kaliumkarbonat, worauf die Vereinigung unter lebhaftem Aufsieden (bis 70°) eintritt. Das vorhandene Karbonat wird nun durch eine geringe Menge konzentrierter Schwefelsäure unwirksam gemacht. Durch wiederholte Vakuumdestillation unter sorgfältigem Abschluss von Feuchtigkeit und Spuren Alkali resultiert völlig reines Azetonzyanhydrin.

Eigenschaften: Farb- und geruchlose Flüssigkeit, die bei tiefer Temperatur zu Kristallen vom Schmp. —19° erstarrt und unter 23 mm Druck bei 82° siedet. Löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Petroläthers.

---

[1]) Bull. Soc. Chim. **50** (1888) 214.

[2]) Ber. **39** (1906) 1856.

Zyansäure, O = C = NH oder HO · C ≡ N.

Isozyansäure.

Nach Baeyer[1]) stellt man Zyansäure zweckmässig dadurch her, dass man in einem Verbrennungsrohr, das rechtwinklig umgebogen und so in einem Verbrennungsofen angebracht ist, dass man das Knie noch erhitzen kann, trockene Zyanursäure erhitzt. Man beginnt mit dem langsamen Erhitzen von dem Knie der Röhre aus, leitet einen langsamen Strom von Kohlensäure durch das Rohr und kondensiert das entstandene Gas in einer durch Kältemischung gekühlten Vorlage.

Eigenschaften: Sehr flüchtige, stechend riechende Flüssigkeit, die auf der Haut schmerzhafte Blasen erzeugt. Die Substanz geht bei 0° innerhalb 1 Stunde ruhig in Zyamelid über; bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt die Umwandlung explosionsartig.

Kaliumzyanat, N ≡ C — OK oder KN = C = O.

Für die Darstellung von Kaliumzyanat gibt H. Erdmann[2]) folgende Vorschrift:

Käufliches, nur ganz gröblich zerkleinertes Ferrozyankalium wird in geräumigen Schalen oder Pfannen von Eisen oder Nickel in dünner Schicht ausgebreitet und auf Volhardschen Gasöfen bei kleinen Flammen so lange erhitzt, bis die Kristalle durch und durch verwittert sind, so dass man beim Durchbrechen der Kristalle keinen Kern von unverändertem gelben Salz mehr bemerkt. Dann erst wird das Salz noch warm zu feinem Pulver zerrieben, wieder auf den heissen Metallflächen ausgebreitet und noch einige Stunden bei gleichmässiger Temperatur getrocknet.

200 g von dem so erhaltenen absolut wasserfreien Ferrozyankalium werden mit 150 g geschmolzenem Kaliumdichromat in warmem Zustande innig verrieben; dieses Gemisch wird portionsweise mit einem Löffel in eine geräumige eiserne Schale eingetragen. Letztere ist auf einem Gasofen soweit erhitzt, dass jede Portion des eingetragenen Pulvers zu einer schwarzen Masse verglimmt. Man rührt während des Eintragens mit einem eisernen Spatel um. Die Temperatur darf nicht bis zum Schmelzen der Masse steigen. Das schwarze Reaktionsprodukt wird noch warm zerrieben und in einem siedenden Wasserbade 10 Minuten lang unter tüchtigem Umschütteln mit einem Gemisch von 900 ccm 80proz. Alkohol und 100 ccm Methylalkohol gekocht. Man dekantiert die klare Lösung durch ein Faltenfilter in ein in Eis stehen-

[1]) Ann. **114** (1860) 165.

[2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

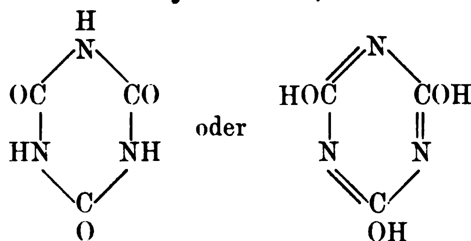
des grosses Becherglas und kühlt auch den schwarzen Extraktionsrückstand sofort durch Einstellen des Kolbens in Eiswasser ab. Indem man die von dem auskristallisierenden schweren Zyanat abgegossene Mutterlauge immer sofort wieder auf die schwarze Masse zurückgibt, erschöpft man diese bei der vierten oder fünften Extraktion. Die verschiedenen Portionen Zyanat werden auf einem und demselben Filter abgesaugt, mit Aether gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Man gewinnt so etwa 65 g reines, trockenes, nur ganz schwach alkalisch reagierendes Kaliumzyanat, welches man in zugeschmolzenen Reagenzgläsern oder in wohl paraffinierten Standgefässen aufheben muss.

Die letzte alkoholische Mutterlauge, die immer schon stark nach Ammoniak riecht, kann noch zur Darstellung von Harnstoff dienen.

Bei der Darstellung des Kaliumzyanates kommt es besonders darauf an, dass die Ausgangsmaterialien absolut trocken sind und dass die Extraktion des Produktes möglichst schnell vorgenommen wird. Es ist daher gut, die Operation mit nicht mehr als 200 g wasserfreiem Ferrozyankalium vorzunehmen.

Eigenschaften: Kleine, schneeweisse Blättchen oder Nadeln, welche leicht löslich sind in Wasser, wenig in kaltem, wässerigem Alkohol, unlöslich in absolutem Alkohol.

Zyanursäure,



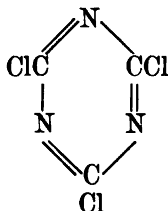
Für die Darstellung von Zyanursäure gibt Walther[1]) folgende einfache Methode an:

Man erhitzt 10 g Harnstoff mit 20 g vollkommen wasserfreiem Chlorzink im Oelbade auf ca. 220°. Nach dem Erkalten versetzt man die Schmelze mit Salzsäure, wodurch ein Kristallmehl erhalten wird, das beim Umkristallisieren aus heissem Wasser schöne lange Nadeln von Zyanursäure liefert.

Eigenschaften: Grosse rhombische Prismen (aus Wasser), welche 2 Mol. Kristallwasser enthalten. Löslich in 400 Teilen kalten Wassers; sehr leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol.

[1]) J. prakt. Chem. (2) 79 (1909) 128.

Zyanurchlorid,



Trizyanchlorid; festes Chlorzyan.

Nach Diehls[1]) stellt man Zyanurchlorid in folgender Weise dar: In 400 g Chloroform, welches 1% Alkohol enthält, leitet man unter sehr guter Kühlung durch eine Kältemischung zunächst Chlor bis zur Sättigung ein, wozu eine grosse Menge nötig ist, und lässt dann aus einem kapillar ausgezogenen Tropftrichter 100 g wasserfreie Blausäure unter gleichzeitigem Chloreinleiten so langsam zutropfen, dass die gelbe Farbe der Lösung niemals verschwindet und Chlor immer im Ueberschuss vorhanden ist. Leitet man den Versuch in der richtigen Weise, so dauert er für die angegebenen Mengenverhältnisse etwa 4—5 Stunden. Dann überlässt man den Kolben in der Kältemischung, ohne diese zu erneuern, 12—14 Stunden sich selbst. Man findet nach Ablauf dieser Zeit eine grosse Menge des Zyanurchlorides in oft 7—8 cm langen, stark glänzenden monoklinen Prismen ausgeschieden.

Man verbindet nun, nach Klason[2]), den Kolben mit einem Rückflusskühler und kocht, bis Chlorwasserstoff, Chlor und noch nicht polymerisiertes Chlorzyan entfernt sind. Die Flüssigkeit wird dann noch warm in eine Retorte gegossen. (Eine ev. vorhandene feste Verbindung von Zyanwasserstoff und Chlorwasserstoff bleibt als im Chloroform unlöslich in dem Kolben zurück.) Chloroform und Zyanurchlorid werden nun durch Destillation getrennt.

Ausbeute 110—120 g Zyanurchlorid.

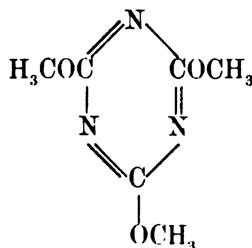
Eigenschaften: Monokline Kristalle vom Schmp. 146°. Sdp. 190°. Riecht heftig nach Mäuseexkrementen. Reichlich löslich in Chloroform; unzersetzt löslich in warmem absoluten Aether und in Eisessig. Wird von kaltem Wasser langsam zersetzt.

---

[1]) Ber. **32** (1899) 693.

[2]) J. prakt. Chem. (2) **34** (1886) 155.

Zyanursäuretrimethylester,



Man löst nach A. W. Hofmann[1]) 3 Atome Natrium im 20fachen Gewicht Methylalkohol und setzt alsdann vorsichtig, um allzu heftige Reaktion zu vermeiden, 1 Mol. Zyanurchlorid hinzu. Man filtriert die siedend heiss gewordene Lösung vom ausgeschiedenen Kochsalz ab und verdampft bei möglichst niedriger Temperatur. Der Rückstand besteht aus dem normalen Ester, dem stets noch Kochsalz und öfters etwas Natriummethylat beigemischt ist. Es empfiehlt sich, das Produkt nochmals mit Aether aufzunehmen, statt alsbald mit Wasser zu behandeln. Man dampft den Aether wieder ab und kristallisiert den Rückstand aus siedendem Wasser um. Das abfiltrierte Kochsalz enthält stets nicht unerhebliche Mengen von Trimethylester, die man in einem Soxhletschen Extraktionsapparat mit absolutem Aether extrahieren kann.

Eigenschaften: Trimetrische Prismen vom Schmp. 135°. Sdp. 265°; verwandelt sich bei längerem Sieden in den Isozyanursäureester. Leicht löslich in heissem Wasser, weniger in kaltem. Wird durch Alkali leicht zersetzt.

Rhodan, $(CNS)_2$.

I. Darstellung von freiem Rhodan in Lösung.

Die Herstellung von freiem Rhodan in Lösung geschieht nach Söderbäck[2]) am besten durch Einwirkung von Brom auf Rhodanide in völlig trockenem, indifferenten Lösungsmittel, als welche benutzt werden können absoluter Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Kohlenstofftetrachlorid. Als Rhodanid benützt man am vorteilhaftesten Bleirhodanid. Man schüttelt das Bleirhodanid, welches in einem geringen Ueberschuss vorhanden ist, mit der Bromlösung tüchtig um, wobei das Brom völlig verbraucht wird. Die Geschwindigkeit der Einwirkung des Broms ist von der Natur des Lösungsmittels abhängig. Während die Entfärbung einer 1n-Bromlösung in Schwefelkohlenstoff durch Bleirhodanid in geringem Ueberschuss

[1]) Ber. **19** (1886) 2063.
[2]) Ann. **419** (1919) 243.

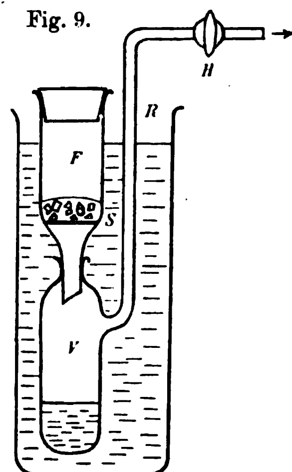
nur wenige Minuten in Anspruch nimmt, erfordert eine ebenso starke absolut ätherische Lösung etwa eine halbe Stunde. Etwa wie Schwefelkohlenstoff verhalten sich in dieser Hinsicht Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Für das rasche Gelingen der Reaktion sind vor allem peinlichst getrocknete Reagenzien und Lösungsmittel unbedingt notwendig. Nach beendetem Umschütteln mit der Bromlösung setzt sich der aus Bleibromid und Bleirhodanid bestehende Niederschlag so rasch und vollständig ab, dass das Filtrieren der Rhodanlösung unterbleiben kann. In Fällen, wo es darauf ankommt peinlichst trockene Rhodanlösungen zu beschaffen und daher scharf getrocknetes Brom zu verwenden ist, ist man auf die Benutzung von Silber- und Quecksilberrhodanid angewiesen. — Die Reaktion ist bei erheblicher Konzentration des Broms von so grosser Wärmeentwicklung begleitet, dass Kühlen des Reaktionsgefässes mit Eiswasser unbedingt erforderlich ist. Für Lösungen in Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, in denen das Rhodan eine niedrige Löslichkeit hat, ist jedoch eine sehr mässige Kühlung geboten, da sich sonst das Rhodan in flüssiger Form teilweise aus der Lösung ausscheiden kann.

II. Darstellung von kristallisiertem Rhodan.

Nach Söderbäck[1]) verfährt man zur Darstellung des kristallisierten Rhodans folgendermassen:

Etwa 2n-Lösungen von Rhodan in Schwefelkohlenstoff, hergestellt aus 8 g Brom in 50 ccm Lösungsmittel werden in einem weiten Präparatenglas in einer Kältemischung von Aether und fester Kohlensäure abgekühlt. Die Anfangstemperatur des Kältebades muss etwa —70° betragen. Beim Eintauchen in die Kältemischung wird die Lösung sofort getrübt, und nach kurzer Zeit setzen sich an den Wandungen des Glases Aggregate von fast rein weissen Kristallen ab, worauf die Kristallisation bald aus der ganzen Flüssigkeit einsetzt, deren anfänglich hellgelbe Farbe ganz verblasst. Zur Filtration der Kristalle, welche bei niedriger Temperatur auszuführen ist, wird beistehende Vorrichtung benutzt: Das Filtrierrohr *F* ist in der Vorlage *V* luftdicht eingeschliffen. Letztere trägt das seitliche Rohr *R*, dessen Kanal kapillar ist und das oben den Hahn *H* trägt. *R* wird mit einer Saugpumpe verbunden. Der Filtrierapparat wird in eine Aether-Kohlensäuremischung eingetaucht, wie aus der Figur 9 ersichtlich. Nach beendeter Filtration wird

Fig. 9.



[1]) Ann. **419** (1919) 238.

das Filtrierrohr *F* mit einem Gummistopfen verschlossen und der Apparat evakuiert. Nach einiger Zeit wird trockene Luft eingelassen, der Apparat aus dem Kältebade gehoben und die die Mutterlauge enthaltende Vorlage *V* gegen eine gleiche ausgewechselt, die etwas konzentrierte Schwefelsäure enthält. Die ganze Apparatur wird, im Kältebade hängend, wieder evakuiert. Nach einiger Zeit wird wieder trockene Luft eingelassen und danach evakuiert. Das Verfahren wird 3 bis 4 Stunden lang wiederholt, wodurch der anhaftende Schwefelkohlenstoff ganz verjagt wird.

Eigenschaften: Freies Rhodan ist ein kristallisierter Körper von blassgelber Farbe, dessen Schmp. bei —3° bis —2° liegt. Empfindlich gegen Feuchtigkeit.

Rhodanwasserstoff, HSCN.

Thiozyanwasserstoff.

I. Gasförmiger Rhodanwasserstoff.

Die Darstellung von reinem Rhodanwasserstoffgas ist nicht so einfach, wie die von Zyanwasserstoffgas. Die im nachfolgenden beschriebene Arbeitsmethode von Rück und Steinmetz[1]) erfordert zwar eine etwas komplizierte Apparatur, erreicht aber ihren Zweck ohne Schwierigkeit.

Man bedient sich des in Fig. 10 abgebildeten Apparates. Zur Verbindung der einzelnen Apparatteile dienen dickwandige Saugschläuche; alle Verbindungen mit Ausnahme jener zwischen *R* und *r* gehen „Glas auf Glas".

Der im Gefäss *E* aus Rhodankalium und Kaliumbisulfat zu entwickelnde Rhodanwasserstoff wird durch Wasserstoff in der aus der Figur ersichtlichen Weise übergetrieben. Der aus einem Kippschen Apparat kommende Wasserstoff wird in der Waschflasche M_1 durch starke Kalilauge, in M_2 durch Silbernitratlösung gereinigt. Dann durchstreicht er in U_1 eine Schicht grob- und feinkörnigen Chlorkalziums, darauf das Sicherheitskölbchen *V* (mit etwas Glaswolle) und hierauf in M_3 phosphorpentoxydhaltige konzentrierte Schwefelsäure. Die letzten Reste von Wasserdampf werden in U_2 von Phosphorpentoxyd zurückgehalten.

Das ganze Trockensystem ist der Bequemlichkeit halber hängend angebracht; um das durch die Rührbewegung verursachte Pendeln zu verringern, ist die Kapillare *Cp* nicht freibeweglich, sondern federnd an dem mit dem Tragstabe fest verbundenen Korkstück *F* angehängt.

Das Entwicklungsgefäss *E* ist ein starkwandiger Kolben aus geblasenem Glas von ca. 300—400 ccm Inhalt. Die beiden Tuben seiner

[1]) Z. anorg. Chem. **77** (1912) 63.

Seitenwand sind mit durchbohrten Gummistopfen verschlossen: der eine Stopfen trägt die Füllröhre *B*, der andere die Gasableitungsröhre *A*.

In dem ungefähr horizontal befestigten Kolben befindet sich ein Gemisch von Glas- und Porzellankugeln mit 2—4 mm Durchmesser, die ähnlich wie in einer Kugelmühle ein inniges Verreiben der Reaktionssubstanzen gestatten. Zur wirksamen Bewegung der Kugeln und zum Zuleiten des Wasserstoffs dient der Rührer *RS*, eine etwa 8 mm starke Glasröhre. Sie ist aussen zur bequemen Handhabung, zur Sicherung gegen Bruch und zur Verbindung mit H_1 mit einem dickwandigen Gummischlauch überzogen, innen ist sie der Kolbenwand parallel abgebogen. Sie wird mit dem kurzen Gummistopfen *G* auf *E* aufgesetzt und mit etwas Glyzerin beweglich (und doch vakuumdicht) in *G* gemacht. In der Figur ist zur Veranschaulichung der Röhrenenden ein Teil des Gummischlauches bei *[ö]* offen gezeichnet.

Das entwickelte Rhodanwasserstoffgas gelangt durch das Glaswollfilter in *A* und Dreiweghahn *D* in die Vorlage *O*, welche die Absorptionsflüssigkeit enthält. Die zwischen *O* und die Pumpe eingeschalteten Gefässe, **U**-Röhre U_3 und Trockenturm *Tr* (mit $CaCl_2$ bzw. CaO gefüllt), verhüten, dass Wasserdampf von der Pumpe her in den Apparat eindringt; auch schützen sie das Quecksilber des (nicht gezeichneten) Manometers vor Verunreinigung durch die abziehenden Gase.

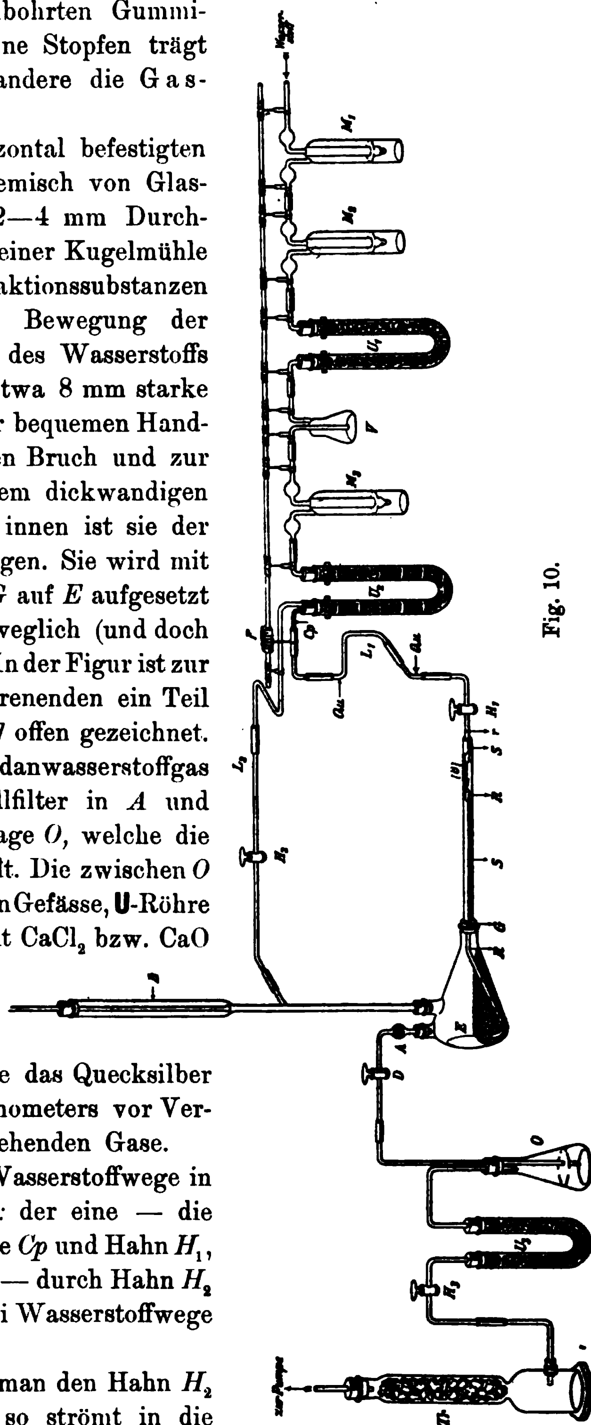


Fig. 10.

Von U_2 führen zwei Wasserstoffwege in den Entwicklungskolben *E*: der eine — die Leitung L_1 — durch Kapillare *Cp* und Hahn H_1, der andere — die Leitung L_2 — durch Hahn H_2 und Füllröhre *B*. Diese zwei Wasserstoffwege erleichtern das Arbeiten.

Leitung L_1: Schliesst man den Hahn H_2 und öffnet man Hahn H_1, so strömt in die

Leitung L_1 durch den Rührer RS ein langsamer Wasserstoffstrom in den Entwicklungskolben E. Dieser schwache Wasserstoffstrom, dessen Geschwindigkeit durch Hahn H_1 auch unter Vakuum noch bequem regulierbar ist, soll das gebildete Rhodanwasserstoffgas aus dem Reaktionsgemisch wegführen. Die Verbindung zwischen dem Trockensystem und dem Rührer RS — der Apparatteil Qu — wird aus einigen gebogenen, mit Gummischläuchen aneinander gesteckten Glasröhren hergestellt, da nur so die notwendige Bewegungsfreiheit für den Rührer bei gleichzeitig guter Verbindung erreicht wird.

Leitung L_2: Wird Hahn H_1 und Hahn H_2 geöffnet, so strömt in Leitung L_2 ein sehr ergiebiger Wasserstoffstrom in den Entwicklungskolben E. Dieser starke Wasserstoffstrom dient dazu, den Apparat oder den Kolben E rasch mit Wasserstoff zu durchspülen, so im Laufe der Darstellung oder bei Ersatz eines gebrochenen Rührers usw.

Zur Entwicklung des Rhodanwasserstoffgases bringt man Kaliumrhodanid (1 Mol.) oder Bariumrhodanid in trockenem Zustand mit $1^1/_4$ Mol. Kaliumbisulfat in Reaktion, und zwar ist es notwendig, trockene und analysenreine Präparate zu verwenden. Bei jedem Versuch kommen entweder 10 g Rhodankalium oder 15 g kristallisiertes Rhodanbarium zur Anwendung. Das fein zerriebene Rhodanid füllt man in den leeren Entwicklungskolben E und überschichtet es dann mit den Kugeln. Hierauf wird die Füllröhre B mit dem möglichst fein gepulverten Kaliumbisulfat beschickt und vorsichtig auf E gesetzt. Herabfallende Teilchen des Bisulfates werden durch die Kugeln an der vorzeitigen Berührung mit dem Rhodanid gehindert. In die Vorlage O kommt das Lösungsmittel für den Rhodanwasserstoff oder die Substanz, welche man mit dem Reaktionsprodukt reagieren lassen will. (Ueber die Isolierung von Rhodanwasserstoff siehe unten.) Nach Einsetzen der Vorlage wird der komplette Apparat mehrmals mit Wasserstoff gefüllt, dazwischen jedesmal evakuiert. Für die Darstellung wird ein Vakuum von ca. 40 mm bei einem konstanten Wasserstoffstrom von ca. 6 bis 8 Blasen pro Sekunde eingestellt.

Das Rhodanid wird mit dem Rührer RS zwischen den Kugeln verrieben. Dann wird das Bisulfat innerhalb 15—20 Minuten aus der Füllröhre B in den Kolben E heruntergeklopft unter öfterem Rühren des Kugelgemisches. Bei vorübergehender Ausschaltung der Saugpumpe mit Hahn H_3 und des Wasserstoffstromes ist in Vorlage O am Aufsteigen von Gasblasen deutlich die fortschreitende Entwicklung von Rhodanwasserstoff zu erkennen. Unter gelegentlichem Rühren kann man im übrigen die Zersetzung sich selbst überlassen. Die Vorlage O kann mittels des Dreiweghahns D rasch ausgewechselt werden. Er ermöglicht Stellung I: Verbindung des Kolbens E mit der Vorlage O;

Stellung II: Abschluss der Vorlage *O* vom Kolben *E*; Stellung III: unter Beibehaltung dieses Abschlusses Luftzutritt in die Vorlage *O*, wobei der Kolben *E* unter Vakuum bleibt. Bei Stellung III kann die Vorlage bequem ausgewechselt werden. Ist dies geschehen, so stellt man Hahn *D* auf Stellung II und evakuiert die neue Vorlage; hierauf kann man bei Hahnstellung I den Versuch fortsetzen, ohne dass in *E* Druckdifferenzen entstehen oder Luft eintritt.

Die Reaktionsmasse im Entwicklungskolben nimmt anfangs meist eine Rosafarbe an; je nach den Ausgangsprodukten geht diese in verblichen Gelb bis Tiefgelb über. Manche Gemische sind nach 24 Stunden noch weiss, während andere schon nach 1 Stunde gelb werden.

Um die Darstellung zu beendigen, gleicht man durch einen raschen Wasserstoffstrom über Leitung L_2 den Druck aus. Der Apparat ist dann auseinandernehmbar, ohne dass Flüssigkeit aus *O* zurücksteigt.

Die so erzielte Gesamtausbeute an Rhodanwasserstoff beträgt etwa 1 g aus 10 g Rhodankalium (etwa 20% der Theorie).

II. Darstellung von festem, wasserfreiem Rhodanwasserstoff.

Die Darstellung von festem, wasserfreiem Rhodanwasserstoff ist dadurch etwas erschwert, dass die letzten Anteile von Wasserdampf nur schwierig aus dem feuchten Rhodanwasserstoffgas zu entfernen sind. Sie wird erreicht durch Anwendung von dem reinsten käuflichen Phosphorpentoxyd[1]) als Trockenmittel. Das von Rück und Steinmetz empfohlene Trockensystem ist aus der Figur 11 ersichtlich.

Es besteht aus den beiden U-Röhren T_1 und T_2, dem Sicherheitskölbchen V_1 und der Kapillare Cp_1. Die U-Röhren T_1 und T_2 mit eingeschliffenen Glasstopfen tragen seitlich angeschmolzen Ein- und Ausleitungsröhren. Die Glasstopfen sind innen hohl. Ihre Wandung ist im angeschliffenen Teile an einer Stelle durchbohrt. Diese Bohrung (3 mm) im Stopfen liegt in gleicher Höhe mit der Ein- und Ausleitungsröhre des U-Rohres; je nach der Stellung des Stopfens ist der Innenraum mit der Ein- oder Ausleitungsröhre in Verbindung oder abgeschlossen. Die U-Röhren T_1 und T_2 werden mit ca. 20 Etagen von Phosphorpentoxyd „Merck albiss. pro analysi" auf Glaswollebauschen gefüllt. Diese Füllung ist vor jedem Versuche zu erneuern [2]). Das Sicherheitskölbchen V_1 dient als Reinigungskammer. Infolge Druckdifferenzen

[1]) Acidum phosphoricum anhydr. albiss. pro analysi, der Firma E. Merck.

[2]) Der Deutlichkeit halber sind die Röhren T_1, T_2 auf Fig. 11 leer eingezeichnet. — Die Glasstopfen von T_1, T_2 sind schon vor der Füllung gut einzudichten. Während des Einfüllens schützt man die schon eingefetteten Schliffstellen der Trockenröhren durch Papiermanschetten vor Glaswollefasern; solche sind nämlich aus dem gefetteten Schliff schwer zu entfernen und beeinträchtigen einen guten Abschluss.

führt der Gasstrom öfters Pentoxydstaub und Glaswollefasern aus der U-Röhre T_2 mit fort, dieser Staub lagert sich in V_1 ab. Die Kapillare Cp_1 soll die Geschwindigkeit des Gasstromes verlangsamen. Das Sicherheitskölbchen ist in der auf Fig. 11 dargestellten Weise einzuschalten, also nicht umgekehrt; in den wagerechten Schenkel des rechts angeblasenen (langen) Einleitungsrohres wird etwas Glaswolle eingelegt, die ebenfalls Pentoxydstaub zurückhalten soll.

Die Kondensation des festen Rhodanwasserstoffes kann entweder im vorderen U-Rohre *C* oder im hinteren *c* erfolgen. Diese Kondensationsgefässe sind an der U-förmigen Biegung bauchig aufgeblasen, der rechte Schenkel ist weiter als der linke (Dimensionen: 150 × 16 × 12 mm, 100 ccm Inhalt). Diese beiden Kondensationsgefässe stehen in dem annähernd kubischen Blechgefäss *K*, das den als Kühlmittel dienenden, durch feste Kohlensäure auf —30 bis —40° gekühlten Alkohol aufnimmt und zur guten Isolierung in die Holzkiste *Z* mit Torfmull *Y* und Asbestpappe *X* eingebettet ist. Die zuleitenden Röhren *N* und *n* enden erst in der Mitte der Kondensationsgefässe, also unterhalb des Alkoholniveaus, damit der feste Rhodanwasserstoff sich möglichst im bauchigen Teil des Kondensationsgefässes absetzt.

Der Apparat enthält eine Reihe von Rohrleitungen. Diese anscheinend komplizierten, nicht unbedingt notwendigen Verbindungen haben sich als praktisch erwiesen.

a) Luftzuleitung: Die Luftzuleitung in die Kondensationsgefässe erfolgt durch den Lufthahn *HL*. Er ist bei jedem Versuch von Beginn an geschlossen und wird nur geöffnet, wenn nach Beendigung der Kondensation der Wasserstoff in *C* oder *c* durch Luft verdrängt werden oder überhaupt das Vakuum in *C* rasch während des Versuches aufgehoben werden soll, wie z. B. beim Auswechseln des Kondensationsgefässes. Für dieselben Manipulationen in *c* kann dieser Hahn nach Verschluss von *N* über den Umweg H_{III} und h_{III} benutzt werden.

b) Leitung *D* und Hahn *HE* (direkte Rhodanwasserstoffleitung): Der Entwicklungskolben *E* steht durch das Ableitungsrohr *D*[1]) und den Hahn *HE* direkt in Verbindung mit dem Trockenturm *Tr* und der Luftpumpe. Diese Leitung ist vor Beginn und während der Dauer der Gasentwicklung stets durch den Hahn *HE* abgeschlossen. Sie dient zum raschen Evakuieren des Entwicklungsgefässes vor Versuchsbeginn; sie wird auch notwendig bei Auswechslung des Kolbens *E* während des Versuches, wobei natürlich H_I und H_{II} geschlossen sind.

c) Wasserstoffleitungen: Vom Trockenrohr U_2 führen zwei Wasserstoffwege ab: Leitung L_I durch die Kapillare *Cp* und den

[1]) Das Rohr *D* verläuft hinter dem Kühlgefässe; es wird deshalb in der Zeichnung auf die Breite der Kiste *Z* von dieser verdeckt.

Hahn H_I in den Kolben E; Leitung L_{II} führt durch Kapillare Cp_2 zu den beiden Wasserstoffhähnen HW_I und HW_{II}. Beide Leitungen können — unabhängig voneinander — nicht gleichzeitig verwendet werden, da die Benutzung der einen Leitung das Geschlossensein der anderen voraussetzt. Die Leitung L_I wird durch den Hahn H_{II} abgeschlossen, die Leitung L_{II} durch die Hähne HW_I und HW_{II}. Während L_I hauptsächlich bei der Entwicklung des Rhodanwasserstoffes benutzt wird, dient L_{II} mehr zu vorbereitenden Arbeiten und bei der Kondensation des Gases. Infolge der Kapillaren (Cp, Cp_2) ist der Wasserstoffstrom auf beiden Leitungen durch die betreffenden Hähne bequem auf jede Geschwindigkeit im Vakuum einstellbar.

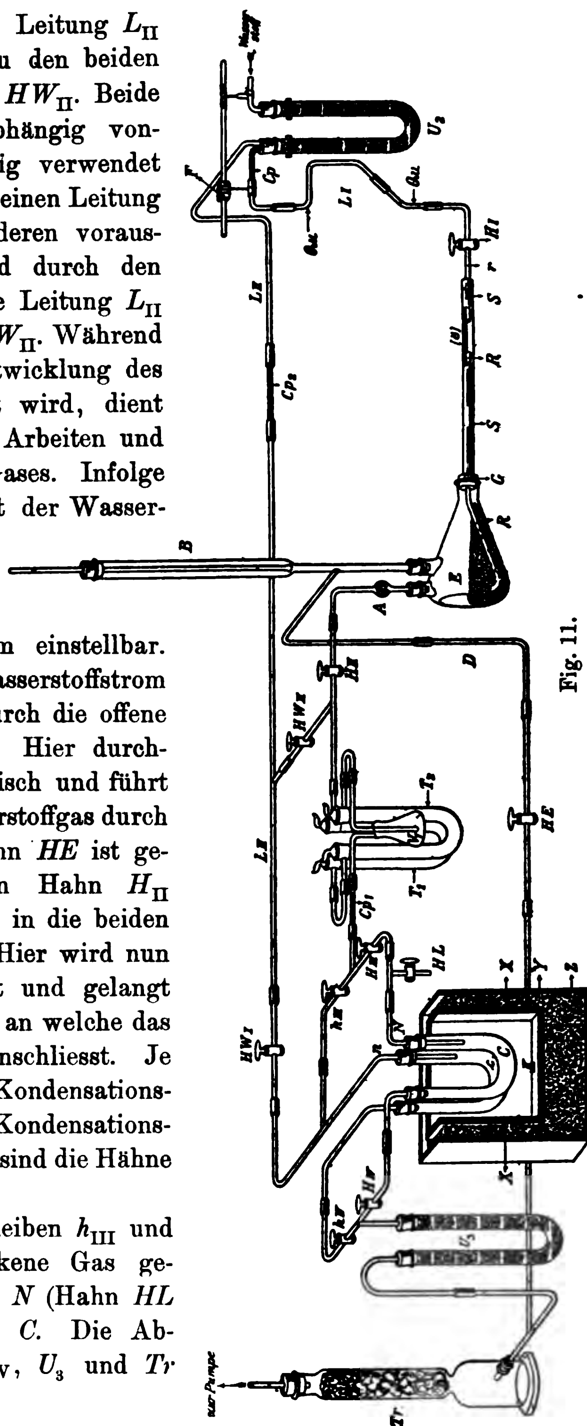


Fig. 11.

Leitung L_I: Der Wasserstoffstrom tritt ab H_{II} durch r und durch die offene Röhre R in den Kolben E. Hier durchströmt er das Reaktionsgemisch und führt das entwickelte Rhodanwasserstoffgas durch die Ableitungsröhre A (Hahn HE ist geschlossen) und durch den Hahn H_{II} (Hahn HW_{II} ist geschlossen) in die beiden Trockenröhren T_1 und T_2. Hier wird nun das feuchte Gas getrocknet und gelangt durch V_1 zur Kapillare Cp_1, an welche das Hahn-T-Stück $H_{III} \cdot h_{III}$ anschliesst. Je nachdem nun das vordere Kondensationsgefäss C oder das hintere Kondensationsgefäss c benutzt werden soll, sind die Hähne entsprechend zu stellen:

Wird C benutzt, so bleiben h_{III} und h_{IV} geschlossen, das trockene Gas gelangt dann durch H_{III} und N (Hahn HL ist stets geschlossen) nach C. Die Abgase entweichen durch H_{IV}, U_3 und Tr zur Pumpe.

Wird *c* bnutzt, so bleiben H_{III} und H_{IV} geschlossen.

Leitung L_{II}: Der Wasserstoff strömt in die Leitung L_{II}, wenn Hahn H_I geschlossen ist. Dieser trockene Wasserstoffstrom kann den beiden Kondensationsgefässen (*C*, *c*) durch Hahn HW_I oder durch Hahn HW_{II} direkt zugeführt werden, ohne die sonstigen Röhrensysteme zu durchlaufen. Der Weg über Hahn HW_I wird hauptsächlich benutzt, wenn man in den Kondensationsgefässen reinen, trockenen Wasserstoff braucht. Der Weg über HW_{II} dient dazu, die Trockenröhren T_1 und T_2 während der Kondensation zeitweise mit reinem trockenen Wasserstoff durchzuspülen (gasförmigen Rhodanwasserstoff hinauszuspülen).

Die Entwicklung des Rhodanwasserstoffgases gechieht ganz in der oben geschilderten Weise. Es kondensiert sich der Rhodanwasserstoff in der Regel als ganz weisses Präparat. Nach Beendigung der Kondensation wird im Kondensationsgefäss *C* durch vollständig trockene Luft — nicht durch Wasserstoff — der Druck atmosphärischer Luft hergestellt. Dieser Druckausgleich wird folgendermassen erreicht: Man schliesst die Hähne H_{III} und H_{IV} und lässt durch den Lufthahn *HL* sehr langsam über Chlorkalzium, Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknete Luft eintreten. Dabei schaltet man dem Hahn *HL* zweckmässig eine Kapillare vor. Eine vollkommene Trocknung der eingelassenen Luft ist unbedingt nötig, da das feste Kondensat in feuchter Luft rasch gelblich würde. Zur vollständigen Verdrängung des Wasserstoffs wird wieder evakuiert, und durch Zutritt von trockener Luft der Druckausgleich herbeigeführt. Dieses Verfahren wird noch zweimal wiederholt. Man kann dann *C* öffnen, ohne befürchten zu müssen, dass (was bei Füllung der Röhre mit Wasserstoff wegen des Auftriebes der Fall wäre) rasch feuchte Luft zutritt.

Eigenschaften: Gasförmiger Rhodanwasserstoff stellt ein farbloses, intensiv stechend riechendes Gas dar, das viel weniger giftig ist als Blausäure. In Glasgefässe eingeschlossen, bleibt es einige Stunden unverändert; erst nach ca. 1 Tag bildet sich an den Glaswänden ein feiner gelber Beschlag.

In Wasser ist Rhodanwasserstoff sehr leicht löslich; die Haltbarkeit ganz reiner, auch von jeder Mineralsäure freien Lösungen ist nicht unbegrenzt, und nimmt im allgemeinen mit abnehmender Konzentration zu. Frische verdünnte, ca. 5proz. Lösungen vertragen kurzes Kochen; wenigstens kann aus ihnen nachher ein noch völlig rein weisses Silbersalz ausgefällt werden. Beim Eindampfen der wässerigen Lösungen auf dem Wasserbade oder bei gewöhnlicher Temperatur im Exsikkator über P_2O_5, entstehen bei zunehmender Konzentration Gemische gelber Körper von unbekannter Natur.

Bei —30 bis —40° kondensiert sich das Gas zu einer weissen, kristallinischen Masse, die beim Stehen gelb wird. Frisch dargestellt ist

das Kondensat in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Bereits gelb gewordene Kondensate gehen beim Versetzen mit Wasser in ein unlösliches, gelbes Pulver über.

Aethylschwefelrhodanid, $C_2H_5S—SCN$ [1]).

I. Herstellung der ätherischen Lösung.

In eine Glasstopfenflasche werden 22—23 g Bleirhodanid und 120 ccm trockener Aether gebracht. In die eisgekühlte Mischung giesst man 3 ccm Brom ein und bringt dann sofort auf die Schüttelmaschine. Wenn die Flüssigkeit nach etwa einer halben Stunde farblos geworden ist, filtriert man die Rhodanlösung von den Bleisalzen ab, die mit etwas absolutem Aether nachgewaschen werden. Das Filtrat wird unter Eiskühlung turbiniert und eine Mischung von 3,1 g Aethyl-merkaptan mit 30 ccm trockenem Aether zugetropft. Dabei verschwindet der Merkaptangeruch und an seine Stelle tritt der Geruch des Aethylschwefelrhodanides. Schliesslich wird mit Eiswasser ausgeschüttelt, bis das Waschwasser keine Schwefelsäurereaktion mehr gibt, und auf diese Weise der gebildete Rhodanwasserstoff und das überschüssige Rhodan entfernt. Die ätherische Lösung wird über Chlorkalzium getrocknet.

II. Herstellung der reinen Verbindung.

Der Aether wird im Vakuum abgesaugt und der Rückstand sofort im hohen Vakuum destilliert. Das Aethylschwefelrhodanid geht unter 1,5 mm Druck bei 52 ° über; ein Teil zersetzt sich während der Destillation und liefert einen orangeroten Rückstand im Destillierkolben.

Ausbeute an analysenreinem, destillierten Produkt 50—60% der Theorie.

Farblose Flüssigkeit, deren stechender Geruch und Reizwirkung an das Methylarsenoxyd v. Baeyers erinnern. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Wasser hydrolysiert in der Kälte langsam, in der Hitze rasch. Leicht löslich in den indifferenten organischen Lösungsmitteln.

Die Verbindung ist äusserst veränderlich; schon $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde nach der Destillation beginnt die Zersetzung unter Abscheidung gelbroter Flocken. Für synthetische Zwecke benutzt man deshalb besser gleich die ätherische Lösung, welche beständiger ist.

---

[1]) Lecher und Wittwer, Privatmitteilung.

Methylrhodanid, $H_3C \cdot SCN$.

Man löst nach Walden[1]) 97 g getrocknetes Rhodankalium (1 Mol.) in 50 g Wasser. Zu der noch kalten Lösung bringt man in 3 Portionen 126 g Dimethylsulfat (1 Mol.). Nach jedem Zusatz wird der flüssige Kolbeninhalt heftigst geschüttelt, wobei eine allmähliche Erwärmung eintritt, die bei schneller Zugabe der ganzen Menge des Esters sich erheblich steigert. Durch Kühlen in kaltem Wasser kann die Heftigkeit der Reaktion gemildert werden. Nach ungefähr einer Viertelstunde ist der Prozess beendet. Nach kurzem Erwärmen und Durchmischen im kochenden Wasserbade wird der Kolbeninhalt in einen Scheidetrichter gebracht, wobei sich das gebildete Methylrhodanid als Oelschicht oben ansammelt. Dieses Oel wird sorgfältig von der wässerigen Salzlösung getrennt, mit Chlorkalzium getrocknet und destilliert.

Ausbeute 59—60 g nahezu konstant siedendes Methylrhodanid (80% der Theorie).

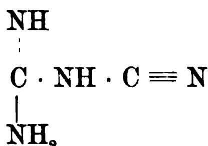
Eigenschaften: Lauchartig riechende Flüssigkeit vom Sdp. 132,9° (bei 757,2 mm Druck). Spez. Gew. 1,0879 (bei 0°).

Aethylrhodanid, $H_3C \cdot CH_2 \cdot SCN$.

Zur Darstellung von Aethylrhodanid behandelt man nach Walden[2]) 97 g Rhodankalium (1 Mol.), das in 50 g Wasser gelöst wird, in der beim Methylrhodanid geschilderten Weise mit 154 g Diäthylsulfat (1 Mol.). Die nachher abgetrennte und mit Chlorkalzium getrocknete Oelschicht liefert beim Destillieren rund 75 g Aethylrhodanid (87% der Theorie).

Eigenschaften: Flüssigkeit vom Sdp. 146° (korr.). Unlöslich in Wasser; in jedem Verhältnis mischbar mit Alkohol und Aether.

Dizyandiamid,



Zur Darstellung von Dizyandiamid verfährt man nach Söll und Stutzer[3]) folgendermassen:

5 kg Kalkstickstoff werden mit 10 Liter Wasser zu einem Brei angerührt; die Masse wird zum Sieden erhitzt und 30 Minuten lang im

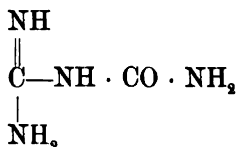
[1]) Ber. **40** (1907) 3215.
[2]) Ber. **40** (1907) 3215.
[3]) Ber. **42** (1909) 4534.

Sieden erhalten. Die heisse Flüssigkeit wird durch ein Nutschfilter vom Schlamm getrennt, der letztere mit Wasser ausgewaschen. Beim Erkalten scheidet sich aus dem Filtrat Dizyandiamid in Kristallen aus. Man filtriert die Kristalle ab, verdünnt das Filtrat mit Wasser zu 10 Litern und benutzt die Flüssigkeit aufs neue zum Ausziehen von 5 kg Kalkstickstoff. Man gewinnt 60—75% des im Kalkstickstoff enthaltenen Stickstoffs in Form von Dizyandiamid.

Die Kristalle des Dizyandiamides enthalten ein wenig Kalk, der beim Liegen an der Luft in Kalziumkarbonat übergeht. Durch Umkristallisieren kann die Verbindung ganz rein erhalten werden.

Eigenschaften: Blättchen oder dünne Tafeln vom Schmp. 205°. Ziemlich löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether. Geht beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in Dizyandiamidin über.

Dizyandiamidin,



Guanylharnstoff.

Söll und Stutzer[1]) geben folgende Vorschrift:

180 g konzentrierte Schwefelsäure werden mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt. In die heisse Flüssigkeit trägt man nach und nach 300 g Dizyandiamid ein, bringt sie auf etwa $1^1/_2$ Liter und erwärmt darauf ungefähr 10 Minuten lang im Wasserbade. Die warme Flüssigkeit bringt man in eine zum Schütteln geeignete Flasche, kühlt ab und beginnt sofort mit dem Schütteln damit kleine Kristalle von Guanylharnstoffsulfat entstehen, die sich in der Flüssigkeit gleichmässig verteilen lassen.

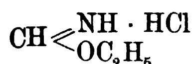
Wenn die Temperatur auf ca. 40° gesunken ist, wird die berechnete Menge Bariumhydroxyd (ungefähr 580 g) in die Schüttelflasche gebracht und 1 Stunde lang kräftig geschüttelt. Man nimmt eine Probe heraus, filtriert und prüft, ob das Filtrat eine nur schwache Reaktion auf Schwefelsäure gibt. Je nach dem Befunde muss man entweder eine geringe Menge von Guanylharnstoffsulfat oder von Bariumhydroxyd hinzugeben, bis ganz wenig des löslichen Sulfates sich im Ueberschuss befindet. Jedesmal wird inzwischen eine Stunde lang kräftig geschüttelt. Dann bringt man den Brei auf ein grosses Nutschfilter, saugt die Flüssigkeit ab und wäscht das Bariumsulfat mit wenig Wasser aus.

[1]) Ber. 42 (1909) 4534.

Das freie Dizyandiamidin zieht sehr schnell Kohlensäure aus der Luft an; es muss daher in geeigneter Weise vor dem Zutritt der Kohlensäure geschützt werden. Die Lösung wird in grossen Fraktionierkolben im Vakuum (bei 10—12 mm Druck) bei Zimmertemperatur eingedunstet, bis einige Kristalle sich ausscheiden. Dann taucht man den Kolben in ein Gefäss ein, das auf 40° erwärmtes Wasser enthält und destilliert im Vakuum die letzten Anteile des Wasser ab. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Alkohol kann man den freien Guanylharnstoff reinigen, hat aber stets darauf zu achten, dass durch Vorlage geeigneter Absorptionsröhren der Zutritt der atmosphärischen Kohlensäure ferngehalten wird.

Eigenschaften: Lange, glasglänzende Prismen (aus Alkohol), die 1 Mol. Kristallalkohol enthalten. Schmp. 105°. Die Verbindung zieht Kohlensäure und Wasser an. Leicht löslich in Wasser und heissem Aethylalkohol, unlöslich in Benzol, Chloroform, Aether und Schwefelkohlenstoff.

Chlorhydrat des Formimidoäthyläthers,



Die Darstellung der Verbindung gelingt nach Pinner[1]) nur, wenn in eine Mischung von vollkommen wasserfreier Blausäure mit genau der berechneten Menge Alkohol etwas mehr als 1 Mol. Chlorwasserstoff eingeleitet wird.

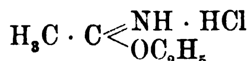
Man mischt in einem Kölbchen, welches mit einem Gaseinleitungs- und Ableitungsrohr versehen ist, molekulare Mengen wasserfreier Blausäure und absoluten Alkohols, fügt die 3—4fache Menge absoluten Aether hinzu, kühlt das Gefäss mittels einer Kältemischung ab (um den Zutritt von Feuchtigkeit zu verhindern, legt man ein Chlorkalziumrohr vor) und leitet gut getrockneten Chlorwasserstoff in mässig starkem Strom unter beständigem Schütteln des Kolbens ein. Sobald das Salzsäuregas nicht mehr vollständig absorbiert wird, die Flüssigkeit also schwach zu rauchen beginnt, unterbricht man das Einleiten und schüttelt das Reaktionsgefäss noch einige Zeit in der Kältemischung. Es scheidet sich dann das Chlorhydrat des Imidoäthers in farblosen Kristallen aus. Man filtriert unter möglichstem Ausschluss der Luftfeuchtigkeit, wäscht mit trockenem Aether und trocknet im Vakuumexsikkator.

Eigenschaften: Glänzende, durchsichtige Prismen, die durch Wasser augenblicklich zu Salmiak und Ameisensäureester zersetzt

[1]) Die Imidoäther und ihre Derivate. Berlin 1892. Verlag von F. Oppenheim.

werden, in absolutem Alkohol zunächst sich klar lösen, sehr bald aber unter Abscheidung von Salmiak zu Orthoameisensäureester zerlegt werden. Auch an trockener Luft tritt langsamer Zerfall ein. Beim Erwärmen erfolgt rasche Zersetzung.

Chlorhydrat des Azetimidoäthyläthers,



Man leitet nach Pinner[1]) Chlorwasserstoff in ein molekulares Gemisch von Azetonitril und absolutem Alkohol unter Kühlung mit Eiswasser so lange ein, bis etwas mehr als 1 Mol. des Gases aufgenommen ist. Dann lässt man die Mischung stehen, bis das Reaktionsprodukt auskristallisiert ist. Man filtriert unter möglichstem Ausschluss von Feuchtigkeit ab, wäscht mit trockenem Aether und trocknet im Vakuumexsikkator.

Eigenschaften: Glasglänzende, durchsichtige, rhomboederähnliche Prismen, die nur schwer die letzten Reste überschüssiger Salzsäure verlieren. Beginnt bei 85° zu erweichen und schäumt bei 98 bis 100° auf unter Zersetzung in Chloräthyl und Azetamid. Mit Wasser tritt augenblicklich Zersetzung ein.

Formamidin-Chlorhydrat,



Methenylamidin.

Nach Pinner[1]) entsteht die Verbindung innerhalb 2—3 Tagen, wenn salzsaurer Formimidoäther mit etwas überschüssigem, absolut ätherischem Ammoniak übergossen unter öfterem Umschütteln stehen bleibt. Man filtriert von etwa noch vorhandenem Salmiak ab und dampft das Filtrat bei nicht hoher Temperatur ein. Wegen der anfangs ziemlich grossen Heftigkeit der Reaktion zwischen dem salzsauren Formimidoäther und dem Ammoniak wendet man nicht zu starkes Ammoniak an. Die Umsetzung ist am besten in der Weise zu bewirken, dass man eine kleine Menge starken alkoholischen Ammoniaks (ca. 10—12proz.) mit der 3—4fachen Menge Alkohol verdünnt, in kleinen Anteilen und unter Umschütteln den salzsauren Formimidoäther einträgt, bis die Flüssigkeit nur noch schwach nach Ammoniak riecht, dann wieder eine neue Menge des starken Ammoniaks hinzufügt, wieder mit dem Imidoätherzusatz fast neutralisiert und so fortfährt, bis der Imidoäther auf-

[1]) Die Imidoäther und ihre Derivate. Berlin 1892. Verlag von F. Oppenheim.

gebraucht ist. Man filtriert schliesslich die Lösung (wenn nötig) und dampft sie im Vakuum bei niedriger Temperatur ein.

Eigenschaften: Lange, grosse, blättrige Kristalle, die sehr zerfliesslich sind; äusserst leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder Alkohol.

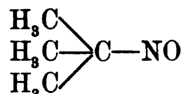
Azetamidin-Chlorhydrat,



Man lässt nach Pinner[1]) salzsauren Azetimidoäther 4—5 Tage mit etwas überschüssigem, absolut alkoholischem Ammoniak stehen, filtriert dann die Lösung von etwa noch vorhandenem Salmiak ab, dampft auf dem Wasserbade den Alkohol fort und lässt dann im Exsikkator kristallisieren.

Eigenschaften: Zollange, klare Prismen, die etwas zerfliesslich sind und bei 166—167° schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser und in Alkohol.

Tertiäres Nitrosobutan,



Die Darstellung von Nitrosobutan gelingt nach folgender Methode von Bamberger und Seligmann[2]):

Eine mit 10 g Eis versetzte, in einem Scheidetrichter befindliche Lösung von 1 g Butylamin in 5 ccm Aether wird mit 20 ccm neutraler Sulfomonopersäurelösung (entsprechend 0,182 g Sauerstoff) vermischt und unter Verschluss andauernd geschüttelt. Der Aether beginnt nach wenigen Minuten eine hellblaue, zusehends stärker werdende Färbung anzunehmen. Nach 6 Minuten — bei längerem Schütteln verblasst die Farbe wieder — wird die obere, tief azurblaue Schicht abgehoben, mit einigen Kubikzentimetern verdünnter Schwefelsäure gewaschen und mit geschmolzenem Chlorkalzium getrocknet. Nachdem diese Operation etwa 16mal mit je 1 g Amin wiederholt ist, destilliert man die gesamten Extrakte rasch zweimal hintereinander ohne Kolonne auf dem Wasserbade ab; das Nitrobutan ist so leicht flüchtig, dass es dabei vollständig mit dem Aether übergeht, und aus dem tiefblau gefärbten Kondensat ohne weiteres in analysenreiner Form isoliert werden kann.

Die Trennung des Nitrosobutans vom Aether ist unter allen Um-

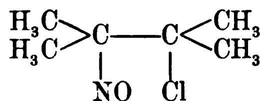
[1]) Die Imidoäther und ihre Derivate. Berlin 1892. Verlag von F. Oppenheim

[2]) Ber. 36 (1903) 686.

ständen mit so grossen Verdunstungsverlusten verknüpft, dass nur ein verhältnismässig kleiner Bruchteil gerettet werden kann. Es ist am vorteilhaftesten, das Lösungsmittel durch einen Strom sehr sorgfältig getrockneter Druckluft ohne Erwärmung zu entfernen. Kleine Mengen Aetherextraktes — nie mehr als 10 ccm auf einmal — werden in ein Kristallisierschälchen von 4 ccm Durchmesser gebracht; über diese wird ein abgesprengter Trichter gestülpt und das Ganze auf den Boden einer Brühlschen Vorlage gesetzt, aus welcher das Drehgestell entfernt ist. Die Druckluft passiert erst zwei lange Chlorkalziumröhren, hierauf vier mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflaschen, zum Schluss ein Wattefilter, und gelangt dann mittels eines durch den oberen Tubus der Vorlage geführten Glasrohres eben unter die Oberfläche der blauen Aetherlösung. Wenn der grösste Teil des Aethers verdunstet ist, beginnen sich an der Schalenwand weisse, seideglänzende Nadeln abzuscheiden; in dem Augenblick, wo die letzten Aetherreste sich verflüchtigen, verschwindet das Blau vollständig und der Boden des Gefässes bedeckt sich mit farblosen, wasserhellen, glasglänzenden Prismen reinen Nitrosobutans. Es wird möglichst schnell mit einem Platin- oder Nickelspatel (nicht mit einem Eisenspatel, da sich sonst die Kristalle ein wenig bräunlich färben) auf Ton gebracht, abgepresst und — um Verluste zu vermeiden — sofort in ein verschlossenes Wägegläschen gebracht. Wegen der ungeheuren Flüchtigkeit der Substanz (sie dürfte darin von keinem bekannten kristallisierten Stoff übertroffen werden) lassen sich aus 16 g Butylamin nicht mehr als 0,7 g der Nitrosoverbindung in festem Zustand isolieren; ca. 14 g der Oxydation entgangenes Butylamin können zurückgewonnen werden.

E i g e n s c h a f t e n: Farblose Prismen, die im geschlossenen Schmelzpunktröhrchen bei 76—76,5 ° zu einem tiefblauen Oel sich verflüssigen. Sehr flüchtig; einige auf einem Uhrglas ausgebreitete Kriställchen sind im Laufe ganz kurzer Zeit völlig verdunstet. Besitzt angenehm kampferartigen Geruch. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig und Petroläther. Die Lösungen sind zunächst farblos, werden aber (infolge Dissoziation in die monomolekulare Form) tiefblau.

Tetramethyläthylen-nitrosochlorid,



Man löst nach T h i e l e[1]) Tetramethyläthylen in überschüssiger, starker alkoholischer Salzsäure und fügt unter guter Kühlung eine

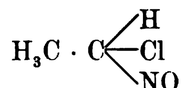
[1]) Ber. **27** (1894) 455.

konzentrierte Natriumnitritlösung in geringem Ueberschuss hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich rein blau, bei Ueberschuss von Nitrit grün, und lässt beim Verdünnen mit Wasser das Nitrosochlorid als hellblauen Niederschlag ausfallen, der, mit Wasser gewaschen und zwischen Tonplatten trocken gepresst, rein ist.

Ausbeute fast quantitativ.

Eigenschaften: Blaues Pulver von kampferartigem, zugleich etwas stechendem Geruch, welches bei 121° unter geringer Gasentwicklung schmilzt. Trotz des hohen Schmelzpunktes ist die Substanz äusserst flüchtig und sublimiert leicht in kleinen, glänzenden Kriställchen. Selbst grössere Mengen verschwinden rasch von offenen Uhrgläsern. Sehr löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser.

1,1-Chlornitrosoäthan,



Zur Darstellung von Chlornitrosoäthan verfährt man nach Piloty und Stock[1]) folgendermassen:

Eine Lösung von 160 g Hydroxylaminchlorhydrat in 250 g Wasser wird vorsichtig mit einer Lösung von 63 g Aetznatron in 120 g Wasser versetzt; zu dem erkalteten Gemisch werden 120 g käuflicher Azetaldehyd gegeben, worauf man die so erhaltene Azetaldoximlösung mit konzentrierter Salzsäure ansäuert. Man kühlt nun mit einer Kältemischung und leitet einen kräftigen Chlorstrom ein, bis sich keine Nitrosoverbindung mehr abscheidet. Die zuerst entstehenden blauen Tröpfchen erstarren sehr bald zu einer weissen Kristallmasse, welche abfiltriert und auf Ton getrocknet wird. Die Substanz ist sofort analysenrein.

Ausbeute 29 g Chlornitrosoäthan.

Eigenschaften: Farblose Blättchen, die bei 65° zu einer tiefblauen Flüssigkeit schmelzen, welche bald farblos wird und dann nicht mehr erstarrt. Leicht löslich in Aether, Methylalkohol und Petroläther.

Dimethylnitrosamin,



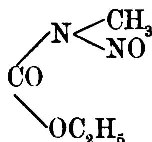
Nach Renouf[2]) wird Dimethylnitrosamin, in folgender Weise hergestellt:

[1]) Ber. **35** (1902) 3113.
[2]) Ber. **13** (1880) 2170.

200 g salzsaures Dimethylamin werden in 100 g Wasser gelöst und mit Schwefelsäure angesäuert; hiezu wird eine Lösung von 180 g Natriumnitrit in 200 g heissen Wassers allmählich zugegeben und das Gemisch fast bis zur Trockene destilliert, wobei das Nitrosamin mit den Wasserdämpfen übergeht. Kleine Mengen der Base entziehen sich der Wirkung der salpetrigen Säure und finden sich im Destillat wieder; zu ihrer Entfernung wiederholt man die Destillation nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure. Aus der wässerigen Lösung gewinnt man das Nitrosamin durch Zusatz von festem Kaliumkarbonat, wobei sich die Verbindung als gelbliches Oel abscheidet. Dasselbe wird nach dem Trocknen mit Kaliumkarbonat durch einmalige Destillation rein erhalten.

Eigenschaften: Gelbliches Oel von eigentümlichem, charakteristischem Geruch und alkalischer Reaktion, das unter 724 mm Druck bei 148,5° siedet. Verbindet sich mit Salzsäure zu dem gut kristallisierenden Chlorhydrat $(CH_3)_2N \cdot NO \cdot HCl$.

Nitrosomethylurethan,



Nitrosomethylcarbaminsäureester.

Man mischt nach Pechmann[1]) gleiche Volumen Aether und Urethan und leitet salpetrigsaure Gase (aus Arsenik und Salpetersäure) in die Flüssigkeit, bis dieselbe eine schmutziggraue Farbe angenommen hat. Dann wird mit Soda gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum rektifiziert.

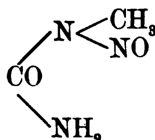
Benutzt man die Verbindung zur Darstellung von Diazomethan, so ist das Rektifizieren nicht nötig.

Beim Arbeiten mit der Verbindung ist grösste Vorsicht nötig, da sie (wie ihr Dampf) auf Haut, Lunge und Augen höchst schädlich einwirkt!

Eigenschaften: Gelbrote Flüssigkeit, welche unter 27 mm Druck bei 70° siedet. Mit alkoholischer Kalilauge entsteht Diazomethan.

[1]) Ber. 28 (1895) 856.

Nitrosomethylharnstoff,



Nach Brüning[1]) erfolgt die Darstellung von Nitrosomethylharnstoff folgendermassen:

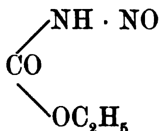
50 g salpetersaurer Methylharnstoff werden in warmem Wasser gelöst; die Lösung wird bis zur wieder beginnenden Kristallisation abgekühlt. Man setzt nun fein zerstossenes Eis und die berechnete Menge festen Natriumnitrits hinzu, worauf sich die Nitrosoverbindung sofort in kleinen, gelblichen Blättchen ausscheidet. Zugleich macht sich ein stechender Geruch nach Isozyansäureester bemerkbar, und es entweichen bei ungenügender Kühlung nitrose Dämpfe.

Verarbeitet man mehr als 50 g Harnstoffnitrat in einer Portion, oder gibt man das Natriumnitrit gelöst zu, so wird die Ausbeute beeinträchtigt.

Die Reinigung geschieht am besten durch Umkristallisieren aus Aether.

Eigenschaften: Schwach gelbe Tafeln, die nach dem Trocknen (bei 100°) unter Zersetzung bei 123—124° schmelzen. Die Verbindung ist löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Bei längerem Kochen mit Wasser wird sie zersetzt.

Nitrosourethan,



Die Reindarstellung dieses sehr zersetzlichen Körpers gelingt nach J. Thiele und Lachmann[2]) nur unter Einhaltung folgender Vorschrift:

In eine Lösung von 10 g Nitrourethanammonium und 4 g Eisessig in 150 ccm Wasser werden unter Kühlung mit Wasser allmählich 6 g Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen. Sollte sich eine stärkere Gasentwicklung zeigen, so bringt man das Gemisch durch Eiszusatz

[1]) Ann. **253** (1889) 6.

[2]) Ann. **288** (1895) 304.

sofort wieder auf Zimmertemperatur. Die Flüssigkeit wird sogleich gelb und bald scheiden sich gelbe Flocken einer Zinkverbindung aus. Nach einer Stunde setzt man viel Eis zu, macht stark ammoniakalisch und saugt nach kurzem Umschütteln so schnell als irgend möglich auf einem grossen Nutschenfilter ab. Ist der Rückstand noch gelb, so wäscht man mit kaltem Ammoniak nach. Das Filtrat wird mit Eis und einer Lösung von 8 g Silbernitrat versetzt und mit Essigsäure eben sauer gemacht. Es scheidet sich ein weisser Niederschlag aus, der dann plötzlich in tiefes Gelb umschlägt. Man verdünnt mit Wasser auf 2 Liter, rührt gut um und lässt 15 Minuten stehen [1]). Das Nitrosourethansilber setzt sich rasch zu Boden und die überstehende Flüssigkeit ist völlig farblos. Nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol erhält man 10 g Silbersalz, welches am besten sofort weiter verarbeitet wird. Soll es aufbewahrt werden, so ist es möglichst rasch zu trocknen, weil es sich in feuchtem Zustand sehr schnell zersetzt.

Um das Silbersalz in freies Nitrosourethan überzuführen, wird die Verbindung mit etwas Eis und Wasser übergossen und mit einer Natriumchloridlösung in geringem Ueberschuss versetzt. Man schüttelt etwa 5 Minuten durch, saugt dann ab und wäscht mit wenig Eiswasser, bis es nur schwach gelb gefärbt durchläuft. Das Filtrat bringt man in einen Scheidetrichter mit Eis, überschichtet mit Aether, versetzt mit einem ganz geringen Ueberschuss von Schwefelsäure und äthert mehrmals möglichst rasch aus, bis der Aether nur noch schwach gefärbt wird. Die Aetherlösung wird einige Stunden über Chlorkalzium getrocknet und im trockenen Luftstrom, zuletzt im Exsikkator verdunstet.

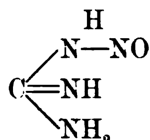
10 g Silbersalz geben 4 g reines Nitrosourethan.

Eigenschaften: Gelbe, harte, kristallinische Krusten (durch Verdunsten der Aetherlösung); schöne Nadeln (aus Ligroin). Schmilzt bei 51—52° unter völliger Zersetzung (Bildung von Aldehyd); die Zersetzung beginnt schon bei 40°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Methylalkohol, Azeton, weniger leicht in Wasser. Wenig löslich in Ligroin. Die wässerige Lösung zersetzt sich ziemlich rasch; von Alkalien und Mineralsäuren wird sie sofort unter heftiger Gasentwicklung zerstört. Der feste Körper ist einigermassen beständig; man muss ihn jedoch kühl und über Schwefelsäure aufbewahren.

---

[1]) Bei längerem Stehen wird das Silbersalz leicht von gleichzeitig entstehendem Hydrazinkarbonsäureester reduziert.

Nitrosoguanidin,



Man verfährt nach J. Thiele[1]) folgendermassen:

30 g Nitroguanidin werden mit $^1/_2$ Liter Wasser fein zerrieben und mit 100 g Zinkstaub zusammengerührt. Dann setzt man auf einmal ein abgekühltes Gemisch von 10 ccm Schwefelsäure mit ca. 50 ccm Wasser hinzu. Es tritt anfangs geringe Gasentwicklung ein, dann erwärmt sich die Flüssigkeit auf 40—50°; weiteres Steigen der Temperatur ist ev. durch Eiszusatz zu verhindern. Nach 5—10 Minuten sind die feinen Nädelchen des Nitroguanidins verschwunden; an ihre Stelle ist ein graugelber, flockiger Niederschlag getreten und die Flüssigkeit hat sich intensiv gelb gefärbt. Jetzt saugt man sofort auf dem Nutschenfilter ab und zieht den Rückstand auf dem Filter wiederholt mit kleinen Portionen heissen, aber nicht kochenden Wassers aus, bis die ablaufenden Tropfen im Rohr des Trichters nicht mehr stark gelb gefärbt erscheinen. Man verbraucht dabei etwa 1—1,5 Liter Wasser. Filtrat und Waschwässer werden sofort auf 0° abgekühlt und einige Stunden auf Eis gestellt. Dabei scheidet sich der grösste Teil des Nitrosoguanidins in gelben, aus feinen Nadeln bestehenden Flocken aus, welche nach dem Waschen mit Wasser direkt analysenrein sind, wenn die Reduktion im geeigneten Moment unterbrochen wurde. Sind dagegen die Kristalle mit Nitroguanidin verunreinigt oder, was mitunter vorkommt, enthalten sie Zink, so löst man sie in verdünnter, auf 0° abgekühlter Salzsäure, welche Nitroguanidin nicht auflöst, und filtriert sofort in überschüssige, abgekühlte, mit Chlorammonium versetzte Sodalösung, wobei der Nitrosokörper als feines, gelbes Pulver ganz rein ausfällt.

Eigenschaften: Feine gelbe Nadeln oder gelbes Pulver; verpufft, ohne vorher zu schmelzen, bei 160—165° ziemlich heftig. In kaltem Wasser mit gelber Farbe schwer löslich, etwas leichter in heissem; unlöslich in Alkohol und Aether.

Knallsäure, C = NOH.

Carbyloxim.

Die freie Knallsäure[2]) ist eine ausserordentlich unbeständige Verbindung. Im folgenden wird deshalb die Darstellung ihrer beiden wichtigsten Salze beschrieben.

[1]) Ann. **273** (1893) 133.

[2]) Dr. H. Wieland, Die Knallsäure, Sammlung chemischer und chem.-technischer Vorträge, 14. Bd.

I. Knallsilber, CNOAg.

Nach Nef [1]) wird Knallsilber am besten auf folgende Weise erhalten:

5 g Silber werden in 100 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,34) aufgelöst; die noch warme Lösung wird in 150 ccm Alkohol (90proz.) gegossen und dann 5—10 Minuten lang (bis zum Eintritt der Reaktion) auf dem Wasserbade erwärmt. Die Reaktion verläuft dann ohne weiteres Erhitzen sehr energisch weiter, und es scheidet sich das Knallsilber in prächtigen Nadeln ab. Die Ausbeute beträgt regelmässig 6,5 g oder mehr, und das Filtrat enthält nur Spuren von Silber. Das Salz ist sehr explosiv; man kann es aber ohne Gefahr auf Filtrierpapier trocknen und mit einer weichen Bürste sammeln.

Eigenschaften: Weisse Nadeln, die ungeheuer explosiv (viel explosiver als Knallquecksilber) sind. Selbst bei leisester Berührung mit einem Platinspatel explodieren sie momentan. 1 Liter Wasser löst bei 13° 0,075 g, bei 30° 0,18 g des Salzes.

II. Knallquecksilber, $(CNO)_2$: Hg.

Nach einer von L. de Bruyn [2]) modifizierten Methode von Beckmann [3]) verfährt man folgendermassen:

1. Man löst 25 g Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur in 300 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,34) und giesst die erhaltene grünliche Lösung unter fortwährendem Schütteln in einen grossen Rundkolben, welcher 250 g Alkohol (90proz.) enthält. Die Mischung der beiden Flüssigkeiten ist wasserhell. Wenn die Reaktion nicht spontan anfängt, erwärmt man den Kolben auf dem Wasserbade, bis sich Bläschen zu entwickeln beginnen, und stellt sodann den mit einem weiten Glasrohr als Luftkühler versehenen Kolben ins Freie. Ohne dass sich jemals braune Dämpfe entwickeln, geht die Reaktion ziemlich stürmisch vor sich, während sich das Knallquecksilber allmählich absetzt.

Wenn man die Gefässe genügend gross wählt, kann man 300 bis 400 g Quecksilber in einer Portion verarbeiten.

2. Man löst ohne Erwärmen 25 g Quecksilber in 250 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) und giesst die grüne Lösung auf einmal zu 250 g Alkohol (0,8), die sich in einem Dreiliterkolben befinden, und mischt gut. Nach etwa 10 Minuten beginnt die Entwicklung von Dämpfen. die Reaktion wird dann immer lebhafter, schliesslich unter Entweichen dicker weißer Dämpfe stürmisch. Später flaut die Gasentwicklung ab und ist nach etwa $^1/_2$ Stunde zu Ende. Man verdünnt alsdann mit viel

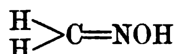
[1]) Ann. **280** (1894) 308.
[2]) Ber. **19** (1886) 1370.
[3]) Ber. **19** (1886) 993.

Wasser und wäscht das abgeschiedene Knallquecksilber durch Dekantation mit Wasser. Die Reaktion muss unter einem gut ziehenden Abzug oder im Freien ausgeführt werden, da die entweichenden Dämpfe giftig sind [1]).

Eigenschaften: Weisse Nadeln (aus Wasser), welche $^1/_2$ Mol. Wasser enthalten. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, in heissem Wasser löst es sich in 130 Teilen. Ein Umkristallisieren des Salzes in Wasser erfolgt am besten unter Zusatz geringer Mengen von Salpetersäure [2]). Bessere Lösungsmittel sind Ammoniak und Zyankaliumlösung, Pyridin und Salpetersäure, aus welchen Lösungen das Knallquecksilber durch Wiederausfällen in gereinigtem Zustande wieder gewonnen werden kann [3]). Explodiert beim Erhitzen, sehr leicht beim Reiben und mässigem Schlag und beim Uebergiessen mit konzentrierter Schwefelsäure. Anhaltendes Kochen mit Wasser bewirkt völlige Zersetzung in Quecksilberoxyd, Hydroxylamin und Kohlensäure.

Erhitzt man Knallquecksilber im Kapillarrohr, von 70° angefangen, langsam weiter, so explodiert es nach Hess bei 152°, erhitzt man es rasch, so explodiert es bei 187°.

Formaldoxim,



Ueber die Darstellung von Formaldoxim machen Dunstan und Bossi [4]) folgende Angaben:

Man versetzt eine wässerige Lösung von Formaldehyd mit einer Lösung von salzsaurem Hydroxylamin, die soviel Aetznatron enthält, als gerade der Salzsäure des Chlorhydrates entspricht. Die Mischung erwärmt sich. Unmittelbar nach dem Vermischen extrahiert man die noch warme Flüssigkeit mehrmals mit Aether, trocknet die ätherische Lösung mit Kaliumkarbonat oder Kalziumchlorid, und destilliert den Aether bei möglichst niedriger Temperatur ab. Als Rückstand erhält man Formaldoxim als farblose Flüssigkeit, die sich leicht polymerisiert, aber doch vorsichtig destilliert werden kann.

Eigenschaften: Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Sdp. 84°, die bei gewöhnlicher Temperatur allmählich gelatiniert infolge von Polymerisation.

---

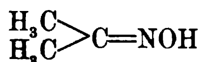
[1]) S. auch Dr. R. Escales und Dr. A. Stettbacher, Die Initialsprengstoffe, Verlag von Veit & Co.

[2]) S. Dr. R. Knoll, Das Knallquecksilber, Verlag E. Hartleben, Wien.

[3]) Dr. R. Escales und Dr. A. Stettbacher, Die Initialsprengstoffe, Verlag von Veit & Co.

[4]) J. Chem. Soc. **73** (1898) 353.

Azetoxim,



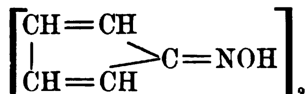
Azetonoxim.

Man löst nach V. Meyer und Janny[1]) 70 g Hydroxylaminchlorhydrat in 530 ccm 10proz. Sodalösung (enthaltend 53 g wasserfreies Natriumkarbonat) und fügt 73 ccm Azeton hinzu. Man lässt die Mischung in verschlossener Flasche stehen, wobei im Verlauf von 24 Stunden der Geruch nach Azeton verschwindet. Dann extrahiert man die genau neutrale Lösung mit Aether, trocknet die Aetherextrakte mit Chlorkalzium und destilliert die Hauptmenge des Aethers vorsichtig aus dem Wasserbade ab. Den Destillationsrückstand überlässt man in einer lose zugedeckten Schale an einem kühlen Ort der Kristallisation, wobei das Azetoxim in Kristallen hinterbleibt, die ihrer Flüchtigkeit wegen bald gesammelt und in geschlossener Flasche aufbewahrt werden.

Ausbeute 25—30 g.

Eigenschaften: Farblose, harte Prismen, die bei 59—60° schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroin, sowie in wässerigen Alkalien und Säuren. Verflüchtigt sich rasch beim Stehen an der Luft.

Bis-Isonitrosozyklopentadiën,



Man lässt zur Darstellung von Bis-Isonitrosozyklopentadiën nach J. Thiele[2]) ein Gemisch gleicher Moleküle von frisch destilliertem Zyklopentadiën und Aethylnitrit in eine Auflösung von 1 Atomgewicht Natrium in der 15fachen Menge absolutem Alkohol bei 20—30° eintropfen, wobei man wegen der entstehenden starken Erwärmung mit Wasser kühlt. Die tief rotbraune Flüssigkeit wird mit Wasser und einigen Tropfen Natronlauge versetzt, zur Entfernung von Schmieren und unverändertem Kohlenwasserstoff zweimal ausgewässert, dann unter Kühlung schwach schwefelsauer gemacht und sofort erschöpfend ausgeäthert. Der über Natriumsulfat getrocknete, gelbbraune Aetherextrakt hinterlässt das rohe Oxim in fast weissen Kristallkrusten.

Ausbeute 70—90% vom Zyklopentadiën. Durch mehrmaliges rasches Umkristallisieren aus heissem Wasser in kleinen Portionen kann die Substanz gereinigt werden.

[1]) Ber. **15** (1882) 1324, 1529.

[2]) Ber. **33** (1900) 669.

Eigenschaften: Weisses Kristallpulver vom Schmp. 185 bis 186°. Schwer löslich in kaltem Wasser; fast unlöslich in Benzol und Ligroin, schwer in Essigester, leicht in Methyl- und Aethylalkohol.

Oximido-Kohlensäurediäthylester, $HO \cdot N : C : (OC_2H_5)_2$.

Oximidokohlensäureester lässt sich nach Houben und E. Schmidt[1]) durch Einwirkung freien Hydroxylamins auf Chlorimidokohlensäureester erhalten.

Eine Lösung von 14 g wasserfreiem Kaliumkarbonat ($1^1/_2$ Mol.) in 15 ccm Wasser und eine solche von 27,4 g Hydroxylaminchlorhydrat (6 Mol.) in wenig Wasser werden mit Eis-Kochsalz abgekühlt und in einer tubulierten Flasche (500 ccm) mit einer kalten Lösung von 10 g frisch bereitetem Chlorimidokohlensäureester in 50 ccm Aether und mit 50 g gemahlenem Eis geschüttelt, indem man die Flasche horizontal auf die Schüttelmaschine legt und den nach oben gekehrten Bodentubus mit einem Rückflußkühler versieht. Das Schütteln hat, um die Reaktion nicht zu stürmisch werden zu lassen, namentlich anfangs langsam zu geschehen. Nach ca. 15 Minuten tritt Erwärmung ein, die beim Arbeiten mit 50 g des Esters sogar recht erheblich ist und durch immer erneuten Zusatz von Eis herabgesetzt werden muss. Nach 2 Stunden ist die Reaktion beendet. Die ätherische Schicht wird abgehoben und die wässerige 6—7mal mit Aether extrahiert. Die Ausbeute an ziemlich reinem rohen Oximidoester beträgt 7,1 g (80% der Theorie).

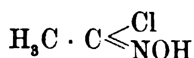
Zur Reinigung löst man den Ester in viel siedendem Petroläther und stellt die Lösung in Eis-Kochsalz. Dann scheidet er sich in farblosen Nädelchen aus, die im Eis-Kochsalz-Trichter abgesaugt werden müssen, da infolge des anhaftenden Petroläthers die Kristalle beim Abfiltrieren sonst schmelzen. Er wird mit in Eis-Kochsalz gekühltem Petroläther gewaschen, dann die Substanz im Schwefelsäure-Vakuumexsikkator, der mit Eis-Kochsalz gekühlt ist, von Petroläther befreit.

Eigenschaften: Farblose Nädelchen vom Schmp. 37°; unter 12 mm Druck siedet der Ester bei 105° fast unzersetzt. Er ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, schwer löslich in Petroläther. Aus der wässerigen Lösung wird er durch Chlorkalzium oder Kaliumkarbonat, nicht aber durch Natronlauge abgeschieden. Gegen Lackmus reagiert er neutral. Verdünnte Säuren spalten ihn schon in der Kälte in Diäthylkarbonat und Hydroxylamin. Er reduziert, wässerige Silbernitratlösung.

---

[1]) Ber. **46** (1913) 2458.

Azethydroximsäurechlorid,



10 g Chlornitrosoäthan werden nach Piloty und Stock[1]) in Aether gelöst; die Lösung überlässt man bei mittlerer Temperatur sich selbst. Nach etwa 12 Stunden ist die anfangs tiefblaue Flüssigkeit farblos geworden, und die Umlagerung in das Hydroximsäurechlorid hat sich dann quantitativ vollzogen. Die ätherische Lösung wird mit Chlorkalzium getrocknet, und nach dem Filtrieren im Vakuum zuerst bei niedriger, zum Schluss auf 35—40° gesteigerter Badetemperatur bis zur völligen Vertreibung des Aethers eingedampft. In eine gut wirkende Kältemischung gebracht, erstarrt die dickflüssige, sirupöse Masse nach einiger Zeit zu einem festen, rein weissen Kristallkuchen.

Eigenschaften: Farblose Kristalle, die beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur bald unter erheblicher Erwärmung sich zersetzen, wobei massenhaft Chlorwasserstoff entweicht. Hauptbestandteil der Zersetzungsprodukte ist salzsaures Azetoxim.

Aminoazethydroximsäure, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(:NOH)$.

Die Darstellung von Aminoazethydroximsäure gestaltet sich nach Ley und Männchen[2]) folgendermassen:

1 Mol.-Gew. trockenes salzsaures Hydroxylamin wird in absolutem Alkohol gelöst und mit der äquivalenten Menge Natriumäthylatlösung versetzt. In der gleichen Weise wird ein Mol.-Gew. Glykokollesterchlorhydrat in absolut alkoholischer Lösung in den freien Ester umgewandelt. Beide Lösungen werden vom ausgeschiedenen Chlornatrium abfiltriert, unter Kühlung vermischt und mit einem dritten Molekül Natriumalkoholat versetzt. Da das Natriumsalz nicht ausfällt, wird die Lösung im Vakuum stark eingeengt und das Salz mit wasserfreiem Aether gefällt. Aus der wässerigen Lösung dieses Salzes erhält man beim Versetzen mit Kupfersulfat ein grünes Kupfersalz, nachdem sich zuerst die Lösung tief violett gefärbt hat. Das Kupfersalz wird durch Dekantieren mit Wasser gut ausgewaschen. Zur Gewinnung der Säure wird das Salz in Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat im Vakuum eingeengt. Die konzentrierte wässerige Lösung der Säure wird mit Alkohol bis zur Trübung versetzt; nach einiger Zeit hat sich dann ein Teil der Säure in wasserklaren Kristallen abgesetzt.

---

[1]) Ber. **35** (1902) 3114.

[2]) Ber. **46** (1913) 754.

E i g e n s c h a f t e n: Farblose, klare Blättchen, die äusserst leicht löslich sind in Wasser, unlöslich oder schwer löslich in Aethylalkohol, Methylalkohol, Benzol, Essigester und Chloroform. Die Säure schmilzt unscharf bei etwa 107°; Eisenchloridlösung gibt Kirschrotfärbung.

Nitromethan, $CH_3 \cdot NO_2$.

H. E r d m a n n [1]) empfiehlt folgende Ausführungsform einer von P r e i b i s c h [2]) stammenden Methode:

In einem Kolben von ca. 2 Liter Inhalt wird eine Lösung von 100 g Monochloressigsäure in 200 ccm kaltem Wasser mit 106 g gepulvertem Kaliumdikarbonat neutralisiert. Zu dem so erhaltenen monochloressigsauren Kalium gibt man 600 ccm einer konzentrierten Natriumnitritlösung, welche 500 g festes Nitrit im Liter enthält, versieht den Kolben mit einem absteigenden Kühler und erhitzt ihn vorsichtig auf einem Gasofen. Die Masse bräunt sich bald stark unter lebhafter Kohlensäureentwicklung. Hiebei steigt die Temperatur schnell auf 105° und es destilliert bei dieser Temperatur das Nitromethan mit Wasser über. Wenn kein Oel mehr übergeht, wird der Kolben entleert und neu beschickt. Das überdestillierte Oel trennt man mit Hilfe eines Scheidetrichters vom Wasser und trocknet es über Chlorkalzium. Durch fraktionierte Destillation erhält man das Nitromethan als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 101—102°.

Das Wasser, welches mit überdestilliert, sammelt man von verschiedenen Operationen und unterwirft es nochmals der Destillation; hiebei geht das gelöste Nitromethan mit den ersten Anteilen über und kann so vom Wasser getrennt werden.

Ausbeute 30—35 g Nitromethan aus je 100 g Monochloressigsäure.

E i g e n s c h a f t e n: Oel, welches im Wasser untersinkt und bei 101° siedet. Beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 150° entsteht Hydroxylamin und Ameisensäure. Mit alkoholischer Natronlauge entsteht ein Natriumsalz des Nitromethans.

Nitroäthylen, $H_2C : CH \cdot NO_2$.

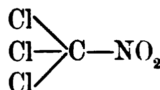
Nach W i e l a n d und S a k e l l a r i o s [3]) entsteht Nitroäthylen unter der Wirkung der meisten wasserabspaltenden Mittel aus Nitroäthylalkohol. Dieser muss ganz rein, insbesondere frei von mitgeführten organischen Nitriten sein und darf aus angesäuerter Jodkaliumlösung kein Jod frei machen.

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.
[2]) J. prakt. Chem. (2) **8** (1874) 316.
[3]) Ber. **52** (1919) 898.

Zur Darstellung werden 4,3 g (= 3,5 ccm) Nitroäthylalkohol mit 15 g wasserfreiem Natriumbisulfat in einem 150 ccm-Fraktionierkolben durch Umschütteln gemischt und dann mit freier Flamme vorsichtig destilliert. Wenn die ziemlich heftige Reaktion eintritt, ist die Wärmezufuhr zu unterbrechen. Die Temperatur am inneren Thermometer steigt bis 135°. Das gleichzeitig mit Wasser übergehende Nitroäthylen wird in einem kurzen Kühler kondensiert und in gut gekühlter Vorlage aufgefangen. Mehrere Portionen des Rohproduktes werden dann, mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt, aus einem Fraktionierkolben bei 40 mm Druck destilliert; die Temperatur des Wasserbades darf bis 45° steigen. Die Vorlage muss durch Kältemischung gut gekühlt werden. Um die sonst momentan erfolgende Polymerisation hintanzuhalten, werden Kühlrohr und Vorlage zuvor mit 2n-Schwefelsäure ausgespült. Nachdem etwa die Hälfte des Kolbeninhaltes abdestilliert ist, nimmt man die Vorlage ab, äthert rasch mit wenig Aether 3mal aus und trocknet die Aetherlösung mit wasserfreiem Kupfervitriol. In Aether ist die Substanz haltbar; man lässt die Lösung unter häufigem Schütteln 3 Stunden über dem Trockenmittel stehen und destilliert dann den Aether aus der abgegossenen Lösung vorsichtig ab. Hierauf erfolgt die Destillation des Nitroäthylens in dem höher erhitzten Heizbade. Die Verbindung geht bei 98—99° als schwach gelb gefärbte Flüssigkeit über. Die Ausbeute aus 3 Portionen (13 g Nitroalkohol) beträgt 4—5 g = 40—50% der Theorie. Die erneute Destillation liefert ein scharf bei 98,5° siedendes Präparat.

Eigenschaften: Kaum gelblich gefärbte, leicht bewegliche Flüssigkeit, die auf die Schleimhäute der Augen und die Atmungsorgane eine unerträgliche Reizwirkung ausübt. Spez. Gew. 1,073. Durch Wasser wird es rasch polymerisiert.

Chlorpikrin,



Trichlornitromethan.

Chlorpikrin lässt sich nach A. W. Hofmann[1]) mit guter Ausbeute durch Einwirkung von Chlorkalk auf Pikrinsäure erhalten.

2200 g Chlorkalk werden in einem 12—15 Liter fassenden Porzellantopf mit 4 Liter Wasser sorgfältig zum gleichförmigen Brei angerührt; dann gibt man unter kräftigem Umrühren eine Paste von pikrinsaurem Natrium zu, hergestellt aus 200 g Pikrinsäure, 40 g Aetz-

[1]) Ann. **139** (1866) 111.

natron und 1 Liter Wasser. Der Porzellantopf wird sofort verschlossen, mit einem langen Kühler verbunden und Wasserdampf eingeleitet, solange ein Oel übergeht. Die Reaktion verläuft sehr rasch; in einer halben Stunde ist alles Chlorpikrin übergetrieben, und man kann den Porzellantopf mit neuen Mengen der Ausgangsmaterialien beschicken. Das schwere Oel wird vom Wasser geschieden, mit Chlorkalzium getrocknet und destilliert.

Die Ausbeute beträgt 250 g aus je 200 g Pikrinsäure.

Eigenschaften: Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche unter 743 mm Druck bei 112,8° siedet und bei 0° das spez. Gew. 1,692 besitzt. Die Dämpfe der Verbindung riechen heftig und greifen die Augen an. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

α-Nitropropionsäure, $CH_3 \cdot CH(NO_2) \cdot COOH$.

Die Verseifung des Nitropropionsäureesters lässt sich nach Steinkopf und Supan[1]) in folgender Weise ausführen:

5 g Ammoniumazinitropropionsäureester (s. unten) werden mit 40 ccm etwa 8proz. alkoholischer Natronlauge 20—25 Minuten am Rückflusskühler gekocht und heiss filtriert. Der Rückstand besteht aus fast reinem Natriumsalz, $CH_3 \cdot C:(NO_2Na) \cdot COONa$. Er wird zur Reinigung in sehr wenig Wasser gelöst und mit der 25—30fachen Menge Alkohol gefällt. Zuerst scheidet sich Natriumkarbonat aus, das sich an den Wänden des Gefässes festsetzt. Erst nach einiger Zeit kristallisiert das Natriumsalz der Nitropropionsäure in langen Nadeln aus. Es ist in Wasser löslich, in anderen Lösungsmitteln unlöslich.

3 g dieses Natriumsalzes werden in wenig Wasser gelöst; die Lösung wird mit viel Aether überschichtet und das Ganze in eine Kältemischung gestellt. Unter gutem Umschütteln wird dann die genau berechnete Menge *n*-Salpetersäure zugegeben. Die ätherische Schicht wird nun abgehoben, mit Phosphorpentoxyd getrocknet und der Aether im Vakuum abgedunstet. Der Rückstand ist rein weiss und kristallinisch. Durch Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff wird die Säure kristallisiert erhalten.

Eigenschaften: Lange, weisse Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff), die bei 61—61,5° unter Gasentwicklung schmelzen. In Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform ist die Säure schon in der Kälte leicht löslich; in Ligroin und Schwefelkohlenstoff löst sie sich in der Kälte wenig, in der Hitze leicht.

---

[1]) Ber. **43** (1910) 3248.

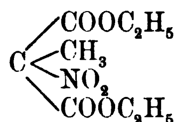
α-Nitropropionsäureäthylester, $CH_3 \cdot CH(NO_2) \cdot COOC_2H_5$.

α-Nitropropionsäureester wird nach Steinkopf und Supan[1]) am einfachsten durch Verseifung von Nitroisobernsteinsäureester mittels Ammoniak erhalten. 10 g Nitroisobernsteinsäureester (s. dort) werden in 50 g konzentriertem alkoholischen Ammoniak gelöst. Nach kurzem Stehen beginnt die Ausscheidung des Ammoniumsalzes der Aziform des Nitropropionsäureesters in Form eines voluminösen Niederschlages ($CH_3 \cdot C : (NO_2NH_4) \cdot COOC_2H_5$). Wenn nichts mehr ausfällt, wird filtriert, mit Aether gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Das reine Ammoniumsalz schmilzt bei 119° unter Zersetzung.

Der freie Ester wird aus der wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure als schweres Oel in Freiheit gesetzt, mit Aether aufgenommen und nach dem Trocknen und Verdunsten des Aethers im Vakuum rektifiziert.

Eigenschaften: Schweres Oel, das unter 10,5 mm Druck bei 80,5° siedet.

Nitro-isobernsteinsäure-diäthylester,



Nitro-methylmalonsäure-diäthylester.

Nach W. Steinkopf und A. Supan[2]) lässt man zu einer auf 40—50° erwärmten Mischung von 100 g rauchender Salpetersäure und 80 g Essigsäureanhydrid langsam 50 g reinen Isobernsteinsäureester zutropfen. Zu Beginn muss die Reaktion durch Erwärmen (nicht über 50°) unterstützt werden; bald aber entwickelt sich Wärme, und man hat dann durch Kühlung die Temperatur auf 40—50° zu halten, bis aller Isobernsteinsäureester zugeflossen ist. Man lässt hierauf so lange unter ev. Kühlung stehen, bis die Temperatur nicht mehr freiwillig über 50° steigt, giesst das Gemisch in etwa 2 Liter kaltes Wasser, lässt zur Zersetzung noch vorhandenen Essigsäureanhydrides einige Zeit stehen und sammelt dann das am Boden befindliche grünliche Oel mit Aether. Die ätherische Lösung wird mehrmals mit schwach ammoniakalischem, dann mit reinem Wasser gewaschen und mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Das nach dem Verjagen des Aethers hinter-

[1]) Ber. **43** (1910) 3246.
[2]) Ber. **43** (1910) 3245.

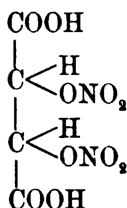
bleibende Oel wird im luftverdünnten Raum in 2 Fraktionen zerlegt und zwar bis 110° (11 mm) und von 110—125° (11 mm). Letztere liefert bei nochmaligem Fraktionieren den reinen Ester vom Sdp. 121—122° (11 mm).

Ausbeute 27—30 g.

Durch nochmaliges Nitrieren der Vorläufe beider Vakuumdestillationen kann man die Ausbeute wesentlich steigern.

Eigenschaften: Flüssigkeit vom Sdp. 121—122° (unter 11 mm Druck).

Nitroweinsäure,



Dinitroweinsäure; Salpetersaure Weinsäure.

Nach Kekulé[1]) wird gepulverte Weinsäure in $4^1/_2$ Teile rauchender Salpetersäure eingetragen und der Lösung das gleiche Volumen konzentrierter Schwefelsäure zugefügt. Der entstandene Kristallbrei wird auf einen mit Platinkonus und etwas Glaswolle beschickten Trichter gebracht und mittels der Pumpe möglichst von den anhaftenden Säuren befreit. Die nahezu trockene, aber immer noch stark rauchende Substanz wird dann in kleinen Portionen in einen Scheidetrichter eingetragen, der Aether und Stücke von Eis enthält. Nach wiederholtem Umschütteln wird das gebildete Wasser abgelassen und immer abwechselnd neues Eis und neue Nitroweinsäure eingetragen. Schliesslich wird die Aetherlösung wiederholt durch Schütteln mit Eiswasser gewaschen, von der wässerigen Schicht getrennt und filtriert. Man verdunstet dann den Aether bei gewöhnlicher Temperatur mittels der Pumpe und bringt den Rückstand im Vakuum über Schwefelsäure zur Trockene.

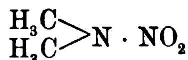
Ausbeute etwa 120% der angewendeten Weinsäure.

Eigenschaften: Seidenartige, sehr unbeständige Kristalle. Die wässerige Lösung zersetzt sich schon einige Grade über 0° unter Entwicklung von Stickoxyd und Kohlensäure. Die Lösung in Alkohol ist beständiger.

---

[1]) Ann. **221** (1883) 245.

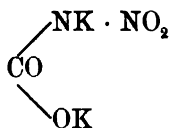
Dimethylnitramin,



Nach Bamberger und Kirpal[1]) werden 10 g sorgsam getrocknetes Dimethylaminnitrat bei Zimmertemperatur der Einwirkung von 20 g Essigsäureanhydrid unter häufigem Umschütteln überlassen. Das Salz geht allmählich unter Entwicklung geringer Mengen salpetriger Säure in Lösung. Nach der dazu erforderlichen Zeit wird die Flüssigkeit unter Kühlung mit etwas weniger als der notwendigen Menge Natronlauge und zum Schluss mit Soda neutralisiert. Nach kurzem Stehen entzieht man der Lösung das Dimethylnitramin durch oft wiederholtes Ausäthern. Es hinterbleibt nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels in prächtig weissen, zentimeterlangen, glänzenden Nadeln, welche in einer öligen (wohl grösstenteils aus Nitrosodimethylamin bestehenden) Mutterlauge eingebettet sind. Sie werden auf Ton getrocknet und zweimal aus Aether umkristallisiert.

Eigenschaften: Weisse Nadeln vom Schmp. 57°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol.

Nitrokarbaminsaures Kalium,



Man löst nach J. Thiele und Lachmann[2]) 25 g Nitrourethanammonium in 100 ccm Wasser und kühlt auf 0° ab. Man giesst nun 750 ccm einer auf 0° gekühlten methylalkoholischen Kalilauge (250 g KOH in 1 Liter Flüssigkeit) unter gutem Umrühren hinzu. Die Temperatur steigt dabei auf 7°. Das Gemisch wird in Eis (nicht Kältemischung) gestellt und ruhig sich selbst überlassen. Nach und nach füllt sich die Flüssigkeit mit schönen, weissen Nadeln; zeigt sich infolge einer lokalen Erwärmung eine irgendwie lebhafte Gasentwicklung, so rührt man das Gemisch gut durch. Nach etwa einer Stunde wird rasch abgesaugt, gut mit Alkohol gewaschen und sofort im Exsikkator getrocknet.

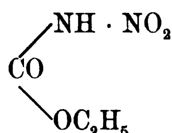
Ausbeute 20—25 g (theoretisch 32 g).

Eigenschaften: Weisses, lockeres Pulver, das in Berührung mit Wasser unter Entwicklung von Stickoxydul und Kohlensäure sofort aufbraust. Die Substanz zersetzt sich auch beim Liegen an feuchter Luft, ist aber im Exsikkator beliebig lang haltbar.

[1]) Ber. **28** (1895) 537.

[2]) Ann. **288** (1895) 295.

Nitrourethan,



Zur Darstellung von Nitrourethan verfährt man nach J. Thiele und Lachmann [1]) folgendermassen:

500 ccm gekühlte, konzentrierte, reine [2]) Schwefelsäure werden mit einem Wittschen Zentrifugalrührer [3]) in Bewegung erhalten und darin 100 g gepulvertes Urethan eingetragen. Nachdem sich alles gelöst hat und die Temperatur unter 0° gesunken ist, lässt man 110 g Aethylnitrat in einer Portion zufliessen. Die Kühlung muss so reguliert werden, dass die Temperatur innerhalb 10 Minuten unter —5° fällt und während der ganzen Operation darunter erhalten wird; je tiefer die Temperatur gehalten wird, desto besser ist die Ausbeute. 45 Minuten nach Eintragen des Aethylnitrats giesst man die Säure unter gutem Umrühren auf $1^1/_2$—2 kg Eis und schüttelt viermal mit je $^1/_2$ Liter Aether aus. Die getrocknete ätherische Lösung wird auf 3—4 Liter verdünnt; darauf wird durch Einleiten eines trockenen Ammoniakstromes das Nitrourethan als Ammoniumsalz gefällt, dieses abgesaugt und auf Ton an der Luft getrocknet.

Ausbeute 90—100 g. Die ätherische Mutterlauge enthält noch 10—15 g Urethan; ein weiteres Quantum lässt sich der sauren wässerigen Lösung durch anhaltendes Ausäthern entziehen.

Um aus dem Ammoniumsalz das freie Nitrourethan zu erhalten, übergiesst man es am besten direkt im Scheidetrichter mit etwas Wasser und einem geringen Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure und äthert einige Male aus. Die Aetherlösung wird mit Chlorkalzium getrocknet und auf dem Wasserbade vorsichtig abdestilliert. Nach dem Erkalten erstarrt der Rückstand zu einem festen Kuchen von Nitrourethan. Um die Substanz in einer viel schöneren Form zu erhalten, löst man sie in wenig Aether und giesst die Lösung in einem dünnen Strahl unter gutem Umrühren in 300—400 ccm Ligroin. Sofort scheidet sich der grösste Teil des Nitrourethans in glänzenden Blättern aus. Man wäscht mit Ligroin und trocknet an der Luft. Die Mutterlauge destilliert man grösstenteils ab und gewinnt so den Rest.

---

[1]) Ann. **288** (1895) 287.

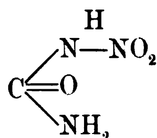
[2]) Spuren salpetriger Säure drücken die Ausbeute stark herab.

[3]) Ber. **26** (1893) 1696. Zur Gewinnung der angegebenen Ausbeute ist die Anwendung dieses Rührers unbedingt notwendig.

Nitrourethankalium, $C_3H_5O_4N_2K$, stellt man dar durch Auflösen des Ammoniumsalzes in kochendem wasserfreien Methylalkohol und Versetzen mit der etwa berechneten Menge von methylalkoholischem Kali. Beim Erkalten kristallisiert das Kaliumsalz in kleinen, weissen Prismen aus. Es wird mit Methylalkohol gewaschen und an der Luft getrocknet.

Eigenschaften: Glänzende, farblose Blätter (aus Ligroin) oder grosse Tafeln (aus Aether) vom Schmp. 64°. Bei 140° tritt Zersetzung ein. Leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Aether und Alkohol; sehr schwer löslich in Ligroin. Die wässerige Lösung reagiert stark sauer. Von überschüssigem Alkali wird es fast augenblicklich unter Bildung von Stickoxydul zerstört.

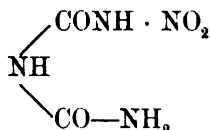
Nitroharnstoff,



Man trägt nach J. Thiele und Lachmann[1]) unter Umrühren bei einer unterhalb 0° liegenden Temperatur im Laufe von $1^1/_2$ Stunden 200 g Harnstoffnitrat in 700 ccm stark abgekühlte, reine Schwefelsäure, lässt dann $^1/_2$ Stunde bei 2—3° stehen, giesst auf Eis und kristallisiert das Produkt vorsichtig um, indem man es wiederholt mit 1 Liter Wasser von 55° auszieht.

Eigenschaften: Weisses Kristallpulver, das unter Zersetzung schmilzt. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in warmem Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether, unlöslich in Chloroform. Nitroharnstoff ist eine starke Säure.

Nitrobiuret,



Die Darstellung von Nitrobiuret erfolgt nach J. Thiele und Uhlfelder[2]) in folgender Weise:

100 g Biuret werden allmählich unter guter Eiskühlung und beständigem Rühren mit der Turbine in ein Gemisch von 66 ccm Salpeter-

[1]) Ann. **288** (1895) 281; Ber. **27** (1894) 1520.
[2]) Ann. **303** (1898) 95.

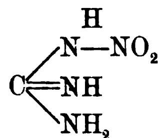
säure (spez. Gew. 1,4) und 250 ccm konzentrierter Schwefelsäure eingetragen. Bei nicht zu raschem Eintragen der Substanz löst sich diese unter sehr ruhiger, kaum merkbarer Reaktion auf. Nachdem die ganze Menge in das Säuregemisch eingetragen und gelöst ist, was ungefähr 2 Stunden in Anspruch nimmt, wird auf Eis gegossen. Das fein kristallinisch ausfallende Nitrobiuret wird mit Wasser und Alkohol gewaschen. Aus der Mutterlauge können mit Merkurinitrat noch wechselnde Mengen als Quecksilbersalz gefällt werden.

Zur Reinigung wird das Nitrobiuret entweder in kalten, verdünnten Alkalien gelöst und durch Säure wieder gefällt, oder vorsichtig aus Wasser umkristallisiert.

Ausbeute ca. 90% der Theorie.

Eigenschaften: Weisses, kristallinisches Pulver, welches bei 165° unter Zersetzung schmilzt. In Wasser und Alkohol in der Kälte mit stark saurer Reaktion sehr schwer löslich, in warmem Wasser oder Alkohol leichter löslich. Gegen Alkalien ist die Verbindung in der Kälte beständig; beim Erwärmen entwickelt sich Stickoxydul. Zersetzt sich auch mit kochendem Wasser vollkommen.

Nitroguanidin,



Man verfährt nach J. Thiele[1]) folgendermassen:

In ein Porzellankasserol von 1 Liter Inhalt bringt man 300 ccm konzentrierteste Schwefelsäure und trägt in diese 300 g Guanidinschmelze (s. unter Guanidinrhodanid) rasch ein. Das Rhodanid geht unter sehr starker Erhitzung und stürmischer Gasentwicklung in Lösung. Da die entweichenden Gase sehr belästigen und alle Gegenstände, mit welchen sie in Berührung kommen, intensiv röten, zündet man sie am besten an. Zu der etwas abgekühlten Lösung, auf welcher Tropfen von geschmolzenem Schwefel schwimmen, setzt man 250 ccm rauchende Schwefelsäure von 10% Anhydridgehalt und lässt das Gemisch, vor Feuchtigkeit geschützt, vollständig auf Zimmertemperatur abkühlen.

In die erhaltene sirupöse Lösung giesst man rasch unter Umrühren 200 ccm rauchende Salpetersäure (spez. Gew. 1,5), wobei abermals starke Temperaturerhöhung eintritt. Sobald sich Gasbläschen auf der Oberfläche der Flüssigkeit zeigen, wird das Gemisch in 4 Liter kaltes Wasser

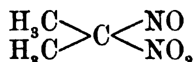
[1]) Ann. **270** (1892) 15.

gegossen. Sofort scheidet sich massenhaft Nitroguanidin in asbestartigen Nädelchen ab, deren Menge beim Erkalten noch zunimmt. Die saure Mutterlauge enthält noch etwas Nitroguanidin, welches durch Neutralisieren mit Soda auszufällen ist; doch ist seine Menge zu unbedeutend, um die Gewinnung zu lohnen.

Durch Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle wird der Nitrokörper leicht rein erhalten. Die Ausbeute an reinem Produkt entspricht 46—50% der Rohschmelze und ist auch bei Anwendung reinen Rhodanides nicht grösser.

Eigenschaften: Farblose Nadeln, welche bei 230° unter Zersetzung schmelzen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Leicht löslich in Kalilauge.

Propylpseudonitrol,



Man leitet nach Scholl[1]) Salpetrigsäureanhydrid in eine ätherische Azetoximlösung — in anderen Lösungsmitteln gelingt die Reaktion nicht oder schlecht —, worauf nach etwa 20 Minuten aus der dunkelgrün gewordenen Flüssigkeit Gasblasen von Stickoxyd zu entweichen beginnen. Unterbricht man jetzt das Einleiten, so färbt sich die ätherische Lösung allmählich intensiv blau, und nach dem Waschen mit Natronlauge und Abdunsten des Aethers erhält man fast ganz reine Kristalle des Pseudonitrols.

Mit etwas besserer Ausbeute erhält man die Verbindung bei Anwendung von flüssigem Stickstofftetroxyd. Man löst 1 Teil (4 Mol.) Azetoxim in 20 Teilen Aether und setzt etwas weniger als die berechnete Menge (0,94 Teile = 3 Mol.) Stickstofftetroxyd hinzu. Die Lösung bleibt unter Vermeidung von Temperaturerhöhung so lange stehen, bis sie eine tiefblaue Farbe angenommen hat und kein Gas mehr entwickelt. Hierauf wäscht man zuerst mit Natronlauge, dann mit Wasser, trocknet mit Chlorkalzium und verdunstet den Aether im Vakuum. Es hinterbleiben farblose Kristalle, die von geringen öligen Beimengungen durch Abpressen auf dem Tonteller befreit werden und dann reines Propylpseudonitrol darstellen.

Ausbeute 25% der Theorie.

Eigenschaften: Farblose Kristalle vom Schmp. 76°. Unlöslich in Wasser und wässerigen Alkalien, spurenweise löslich in Aether; mit blauer Farbe löslich in Alkohol und Chloroform.

---

[1]) Ber. 21 (1888) 508.

Aethylnitrit, $H_3C \cdot CH_2—O \cdot NO$.

Salpetrigsäureäthylester.

Für die Darstellung von Aethylnitrit geben Wallach und Otto[1]) folgende Vorschrift:

Man bringt in einen geräumigen Kolben eine Lösung von 250 g Natriumnitrit in 1 Liter Wasser und 100 g Alkohol. Der Kolben steht auf der einen Seite in Verbindung mit einer sehr guten Kühlvorrichtung (langes Kühlrohr und mit Eis gekühlte Vorlage), auf der anderen mit einem höher stehenden Gefäss, welches ein Gemisch von 200 g konzentrierter Salzsäure, 1,5 Liter Wasser und 100 g Alkohol enthält. Lässt man nun in geeigneter Weise die verdünnte Schwefelsäure in dünnem Strahl zu dem Natriumnitrit hinzutreten, so entsteht Aethylnitrit, das gleichmässig abdestilliert. Wenn die Operation gut geleitet wird, erhält man etwa 100% des angewandten Alkohols an rohem Aethylnitrit. Durch Destillation kann die Substanz gereinigt werden.

Eigenschaften: Apfelartig riechende, bewegliche Flüssigkeit, unlöslich in Wasser. Sdp. 16°. Zersetzt sich beim Stehen allmählich unter Entwicklung von Stickoxyd, wobei unter Umständen Explosion eintreten kann.

Amylnitrit, $C_5H_{11}O \cdot NO$.

Salpetrigsäureisoamylester.

Nach Hilger[2]) leitet man in Amylalkohol, welcher auf 60 bis 70° erwärmt wird, salpetrige Säure (aus Arsentrioxyd und Salpetersäure) ein. Das Destillat wird mit verdünnter Kalilauge geschüttelt, entwässert und rektifiziert.

Eigenschaften: Blassgelbe Flüssigkeit vom Sdp. 94—95° und vom spez. Gew. 0,902. Beim Erhitzen der Dämpfe auf 250° tritt Verpuffung ein. Zersetzt sich beim Stehen an der Luft ziemlich rasch.

Methylnitrat, $CH_3 \cdot O \cdot NO_2$.

Salpetersäuremethylester.

Nach C. Lea[3]) verfährt man folgendermassen:

Man bereitet sich zunächst eine von Oxyden des Stickstoffs ganz freie Salpetersäure, indem man 1 Liter möglichst farblose käufliche konzentrierte Säure (spez. Gew. 1,35) unter Zusatz von 20 g Harnstoffnitrat eben bis zum Sieden erhitzt und dann erkalten lässt.

---

[1]) Ann. **253** (1889) 251.

[2]) Arch. Pharm. (3) **4** (1874) 485; J.-B. 1874, 352.

[3]) J.-B. 1862, 387.

300 ccm dieser gereinigten Salpetersäure giesst man unter Umschütteln auf ein in einer Retorte mit Tubus befindliches Gemisch von 400 ccm Methylalkohol und 80 g Harnstoffnitrat, und destilliert bei vorgelegtem Kühler $^2/_3$ des Retorteninhaltes ab, setzt wieder 340 ccm Methylalkohol und 260 ccm gereinigte Salpetersäure zu und destilliert wieder ab. Mit der dritten Destillation, zu der man 300 ccm Methylalkohol und 220 ccm gereinigte Salpetersäure unter nochmaligem Zusatz von 20 g Harnstoffnitrat verwendet, schliesst man zweckmässig die Operation ab. Das Gesamtdestillat wird mit Kochsalzlösung, dann vorsichtig mit wenig Sodalösung bis zur neutralen Reaktion gewaschen, mit Chlorkalzium getrocknet und aus dem Wasserbade destilliert.

Wegen der explosiven Eigenschaften des Methylnitrates ist während der Operation Vorsicht geboten! Sobald sich aus der Salpetersäure einmal niedere Oxyde des Stickstoffes bilden, tritt eine heftige, explosionsartige Oxydation des Alkohols ein; dies wird durch die angegebenen Arbeitsbedingungen vermieden, indem der Harnstoff jede Spur von salpetriger Säure sofort zerstört.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit von schwach ätherartigem Geruch, die bei 65° siedet und bei 15° das spez. Gew. 1,217 besitzt. Der Ester brennt lebhaft mit einer gelben Flamme.

Aethylnitrat, $H_3C \cdot CH_2 \cdot O \cdot NO_2$.

Salpetersäureäthylester.

Für die Darstellung von Aethylnitrat gibt Henle[1]) folgende auf eine Methode von Lossen[2]) gegründete Vorschrift:

Man erhitzt reine Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 mit $^1/_{100}$ ihres Gewichts an salpetersaurem Harnstoff bis zum lebhaften Kochen und kühlt ab. 200 g so gereinigter Säure werden mit 200 ccm käuflichem absoluten Alkohol und 50 g salpetersaurem Harnstoff[3]) aus einer tubulierten Retorte mit Wasserkühler auf dem Sandbade zur Hälfte abdestilliert. Dann lässt man aus einem Tropftrichter ein frisch bereitetes Gemisch von 200 g stickoxydfreier Salpetersäure und 100 ccm absolutem Alkohol in dem Maße zufliessen, als der Retorteninhalt abdestilliert. (Nicht zur Trockene dampfen und nicht unterbrechen!) Man wäscht das Destillat mehrmals mit Wasser und trocknet mit geschmolzenem Chlorkalzium. Zur weiteren Reinigung destilliert man aus einem Kochsalz-

[1]) Anleitung f. d. org. präp. Praktikum. Leipzig 1909. Verlag der Akadem. Verlagsgesellschaft.

[2]) Ann. Suppl. 6, 220.

[3]) Heisse konzentrierte wässerige Harnstofflösung wird mit überschüssiger konzentrierter Salpetersäure gefällt. Man kühlt, saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet auf dem Wasserbade.

bad (Sdp. 106°) ab. Bei Ueberhitzung tritt explosionsartige Zersetzung ein.

Ausbeute annähernd gleich dem Gewicht des verarbeiteten Alkohols.

Eigenschaften: Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp. 86°. Fast unlöslich in Wasser. Brennt mit weisser Flamme. Explodiert bei plötzlichem starken Erhitzen.

n-Propylnitrat, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2—O—NO_2$.

Salpetersäurepropylester.

Man erhitzt nach Wallach und Schulze[1]) in einem Kolben 1 Liter farblose Salpetersäure vom spez. Gew. 1,40 mit 12 g Harnstoff bis zum Aufkochen und bläst durch die siedende Flüssigkeit einige Sekunden lang einen starken Luftstrom. Von dieser Salpetersäure mischt man 15 ccm mit 15 ccm Normalpropylalkohol, giesst die Mischung in einen Fraktionierkolben von etwa 200 ccm Inhalt, der mit einem abwärts gerichteten Kühler verbunden ist, fügt 2,5—3 g Harnstoff und etwas Talk hinzu und erhitzt mit freier Flamme. Der Hals des Kolbens ist mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, die eine Bohrung enthält ein Thermometer, die andere ein Glasrohr, welches ebenso wie das Thermometer in die Flüssigkeit taucht. Das Glasrohr dient zum Einblasen von Luft und, wenn man einen kleinen Trichter aufgesetzt hat, auch zum Einfüllen des Reaktionsgemisches. Sobald das Thermometer 95° zeigt, entfernt man die Flamme und gibt sofort, ohne die Mischung erkalten zu lassen, ein frisch bereitetes Gemenge von 15 ccm obiger Salpetersäure und 15 ccm Propylalkohol zu. Sollten sich hiebei rote Dämpfe zeigen, so sind dieselben durch kurzes Einblasen von Luft zu entfernen. Man erhitzt nun wieder mit freier Flamme schnell zum Sieden, bis das Thermometer 105° zeigt, und giesst dann, wieder ohne erkalten zu lassen, wie oben das Gemisch von Säure und Alkohol zu. Diese Operation kann man 6—12mal wiederholen.

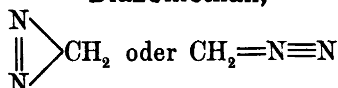
Die beim Erhitzen übergegangenen Destillate werden vereinigt und mit Wasser gewaschen. Es scheidet sich dabei das Propylnitrat als dünnflüssiges Oel unter dem Wasser ab; man trennt es vom Wasser, trocknet mit Chlorkalzium und rektifiziert.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, welche vollkommen unzersetzt bei 110,5° siedet und bei 15° das spez. Gew. 1,0631 besitzt.

---

[1]) Ber. **14** (1881) 421.

Diazomethan,



I. Darstellung nach Pechmann[1]).

In einem mit absteigendem Kühler verbundenen Kölbchen wird 1 Vol. Nitrosomethylurethan (mehr als 1—5 ccm werden zweckmässig in einer Portion nicht verarbeitet) nebst einer beliebigen, ca. 30—50 ccm betragenden Menge reinen Aethers und 1,2 Vol. 25proz. methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade erwärmt. Alsbald färbt die Flüssigkeit sich gelb, und Kölbchen und Kühler füllen sich mit gelben Dämpfen, während der bald darauf übergehende Aether ebenfalls gelb gefärbt ist. Man unterbricht die Operation, wenn Destillationsrückstand und abtropfender Aether farblos sind. Das Destillat enthält in der Regel ca. 50% von der theoretisch möglichen Menge Diazomethan, in seltenen Fällen auch mehr. 1 ccm Nitrosoäther liefert also 0,18—0,2 g Diazoverbindung.

II. Darstellung nach Staudinger und Kupfer[2]).

a) Diazomethanlösungen.

In einem Bromierungskolben, der mit einem Kugelkühler verbunden ist, wird zu einer heissen Lösung von 50 g Aetzkali (4 Mol.) in 150 ccm absolutem Alkohol nach Zusatz von 10 g Hydrazin (1 Mol.) in 50 ccm absolutem Alkohol eine Lösung von 30 g Chloroform ($1^1/_4$ Mol.) in 50 ccm absolutem Alkohol durch einen Tropftrichter so langsam zulaufen gelassen, dass die stürmisch einsetzende Reaktion nicht zu heftig verläuft. Zweckmässig lässt man das Ende des Tropftrichters unter die Flüssigkeitsoberfläche tauchen, um ein Verdampfen des Chloroforms zu verhindern. Während des Versuches wird ein schwacher Stickstoffstrom durch den Apparat geleitet. Durch den Kühler werden die Alkoholdämpfe zurückgehalten, während das Diazomethangas mit dem Stickstoff weitergeführt und in gut gekühlten Vorlagen, die mit Aether beschickt sind, aufgefangen wird. Die Ausbeute an Diazomethan beträgt ca. 25%. Die so erhaltenen ätherischen Lösungen können direkt zur Methylierung Verwendung finden.

Bei Darstellung grösserer Mengen ist es zweckmässig, die Lösung von Alkalihydroxyd nicht auf einmal in den Reaktionskolben zu geben, sondern langsam zufliessen zu lassen, und zwar nach Massgabe des Chloroform- und Hydrazinzusatzes.

[1]) Ber. 28 (1895) 856.
[2]) Ber. 45 (1912) 505.

b) Reines Diazomethan.

Um das Diazomethan in reinem Zustand zu erhalten, führt man den Versuch aus wie beschrieben, nur leitet man die mit Stickstoff verdünnten Diazomethandämpfe nach Passieren des Kugelkühlers durch eine grössere, auf — 20° gekühlte Spiralvorlage und kondensiert so die letzten Reste von Alkoholdämpfen; dann wird das Gas in einer auf — 80° gekühlten Vorlage kondensiert. Bei den gefährlichen Eigenschaften des Stoffes empfiehlt es sich, nie mehr als 1—1,5 g auf einmal zu verdichten. Zur endgültigen Reinigung wird das Diazomethan noch 1—2mal fraktioniert[1]).

Eigenschaften: Diazomethan bildet ein gelbes Gas, das sich durch starke Abkühlung zu einer zwischen — 23 und — 24° siedenden Flüssigkeit kondensieren lässt. Es ist ausserordentlich giftig; deshalb darf mit ihm nur unter einem gut funktionierenden Abzug und mit grosser Vorsicht gearbeitet werden. Besondere Vorsicht erfordert der Körper auch wegen seiner gefährlichen Explosivität. Da reines flüssiges Diazomethan auch ohne sichtliche Veranlassung schon mehrmals sehr gefährliche Explosionen herbeigeführt hat, so vermeidet man, wenn möglich, seine Isolierung. Auch das gasförmige Diazomethan ist sehr explosiv. Nähert man einem Reagenzglas, das mit Diazomethangas gefüllt ist, eine Flamme, so wird es unter scharfem Knall zertrümmert. In ätherischer Lösung ist das Diazomethan ganz ungefährlich; 1proz. Lösungen können angezündet werden, ohne dass Explosion eintritt. Nur beim Erhitzen einer Diazomethanlösung auf 200° beobachtete Pechmann eine heftige Explosion.

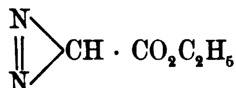
Die Ausbeutebestimmung des Diazomethans geschieht am besten nach Marshall und Acree[2]). Das aus 10 g Hydrazin entwickelte Diazomethan (s. oben) wird z. B. in 200 ccm Aether gelöst; hievon werden 20 ccm unter Kühlung in einen Ueberschuss von einer $^1/_{10}$ n-Benzoesäurelösung eingetragen. Nach Beendigung der Umsetzung (Esterbildung) wird mit warmem Wasser verdünnt und der Ueberschuss an unverbrauchter Benzoesäure zurücktitriert ($^1/_{10}$ n-Barytwasser, Phenolphtalein).

---

[1]) Explosionen sind, trotz häufiger Wiederholung, bei den Versuchen von Staudinger und Kupfer nicht aufgetreten.

[2]) Ber. **43** (1910) 2324; vgl. Staudinger und Kupfer, Ber. **45** (1912) 505.

Diazoessigester,



Die Darstellung von Diazoessigester geschieht nach Curtius[1]) in folgender Weise:

50 g von überschüssiger Salzsäure befreites Glykokollesterchlorhydrat werden in einem Scheidetrichter von 1 Liter Inhalt in möglichst wenig Wasser aufgelöst, wobei Abkühlung bis unter 0° eintritt, und dazu eine konzentrierte Lösung von 25 g Natriumnitrit gegeben. Man versetzt dann tropfenweise mit verdünnter Schwefelsäure, nimmt die milchige Trübung von Diazoessigester mit wenig Aether auf, und giesst die gelbe Aetherlösung ab. Diese Operation wird 10—20mal wiederholt, bis keine Trübung mehr auftritt, sondern beträchtliche Entwicklung von salpetriger Säure, welche den Aether grün färbt. Ein weiterer Zusatz von 15 g Nitrit und etwas Schwefelsäure erhöht die Ausbeute. Man schüttelt die vereinigten Aetherauszüge mit verdünnter Sodalösung, bis letztere alkalisch bleibt (Rotfärbung), wäscht dreimal mit Wasser und trocknet durch kurzes Schütteln mit Chlorkalzium und eintägiges Stehenlassen über neuem Chlorkalzium. Dann destilliert man die Hauptmenge des Aethers bei höchstens 30—35° im Vakuum ab. Der Rückstand, der sich bei 65° stürmisch zersetzt, wird, mit einigen Gramm festem Barythydrat und etwas Wasser versetzt, einer Wasserdampfdestillation im Vakuum unterworfen. Unter 20—30 mm Druck geht das Ester-Wassergemisch bei 30—35° über. Die Destillation ist nach etwa 45—60 Minuten beendet, wenn im Destillationskölbchen die gelbe Farbe verschwunden ist. Rückstand schwach hellbraun.

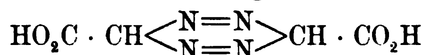
Man äthert das Destillat dreimal aus, trocknet über Chlorkalzium und verdampft den Aether im Vakuum.

Ausbeute 70—80% der Theorie. Zur weiteren Reinigung destilliert man im Vakuum über reinem gebrannten Kalk. Sdp. 50° bei 15 bis 16 mm. Ausbeute von ganz reinem Diazoessigester 25 g = 62% der Theorie. Ueber festem Barythydrat aufbewahrt ist er haltbar.

Eigenschaften: Gelbe Flüssigkeit vom Sdp. 84° (bei 61 mm Druck) oder 57° (bei 13 mm). Wenig löslich mit Wasser, mischbar mit Alkohol und mit Aether. Zersetzt sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck nahe seinem Siedepunkt (143°). Explodiert heftig bei Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure, nicht aber durch Stoss oder Schlag.

[1]) J. prakt. Chem. (2) **38** (1888) 401; Fränkel. Z. physik. Ch. **60** (1907) 203; Henle, Anleit. f. d. org. Prakt., Akad. Verlagsanstalt. 2. Aufl. 135.

Bisdiazoessigsäure,



Die Darstellung von Bisdiazoessigsäure erfolgt nach Curtius und Lang[1]) am besten in folgender Weise:

80 g Aetznatron werden in 120 g Wasser in einem Literkolben aufgelöst; zu der auf dem Wasserbade erhitzten Lösung lässt man unter beständigem Schütteln 50 g Diazoessigester in kleinen Portionen zufliessen. Der Diazoessigester wird anfangs nur sehr langsam angegriffen, dann erfolgt plötzlich eine stürmische Reaktion, nach deren Ablauf die Ausscheidung des gelbgefärbten Salzes beginnt, und welche nun auf weiteren Zusatz von Diazoessigester auch ohne äussere Zufuhr von Wärme regelmässig vorwärts schreitet. Der Inhalt des Kolbens bildet schliesslich eine gelbgefärbte, halbfeste Masse, welche nach dem Erkalten nicht mehr den charakteristischen Geruch des Diazoessigesters besitzt. Bei dieser Reaktion findet nur ausserordentlich geringe Stickstoffentwicklung statt; gegen ihr Ende kann etwas ammoniakalisch riechendes Gas nachgewiesen werden.

Nach dem Erkalten des Inhaltes füllt man den Kolben mit etwa 95proz. Alkohol und schüttelt gut durch, worauf die breiige Masse eine feinkörnige, kristallinische Struktur annimmt. Man lässt absitzen, giesst den Alkohol, in welchem das Salz vollkommen unlöslich ist, ab, und dekantiert noch 3—4mal mit je $^1/_2$ Liter frischem Alkohol, bevor man die Masse schliesslich absaugt. Das Salz wird 3mal mit absolutem Alkohol und endlich mehrmals mit Aether gewaschen und auf Ton getrocknet.

Ausbeute 55—60 g.

Zur Gewinnung der freien Säure übergiesst man in einer Literflasche 100 g Natronsalz mit einer Mischung von 450 g Wasser und 200 g konzentrierter Schwefelsäure. Hiebei erfolgt sehr geringe Entwicklung von Kohlensäure. Man schüttelt gut durch, bis die Gasentwicklung beendet ist und lässt 12 Stunden stehen. Die abgeschiedene Säure wird abgesaugt, mit Eiswasser dreimal ausgewaschen und auf Tontellern an der Luft getrocknet.

Umkristallisieren lässt sich die Säure aus heissem Wasser oder Eisessig, jedoch nur unter grossen Verlusten.

Eigenschaften: Kleine, tieforangegelbe Tafeln, die (bei schnellem Erhitzen) im Schmelzpunktröhrchen bei 149° sich zersetzen, bei 152° schmelzen und bei 155° unter lebhafter Kohlensäureentwicklung in eine farblose Flüssigkeit übergehen. In kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser unter partieller Zersetzung reichlich löslich.

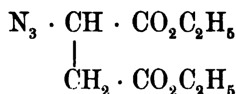
[1]) J. prakt. Chem. (2) **38** (1888) 532.

Azidoessigsäure, $N_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Nach Curtius und A. Bockmühl[1]) lässt sich freie Azidoessigsäure erhalten durch Hydrolyse von Benzalazidoessigsäurehydrazid mittels verdünnter Schwefelsäure. 10 g Benzalazidoessigsäurehydrazid, $N_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$, werden mit 70 ccm verdünnter Schwefelsäure erhitzt; der gebildete Benzaldehyd wird im Wasserdampfstrom abdestilliert. Beim Erkalten der sauren Lösung fällt Hydrazinsulfat aus; dieses wird abfiltriert und das Filtrat zur Entfernung des gelösten Hydrazins und etwa noch ungespaltenem Azidoazethydrazides mit Benzaldehyd ausgeschüttelt. Nach erneutem Filtrieren wird der überschüssige Benzaldehyd mit Aether ausgezogen, die Schwefelsäure heiss mit Barytwasser gefällt und der im Ueberschuss zugesetzte Baryt durch Kohlensäure entfernt. Das Filtrat, das nur noch azidoessigsaures Barium enthält, wird eingeengt und in der Siedehitze mit der eben erforderlichen Menge verdünnter Schwefelsäure gefällt. Beim Eindunsten des Filtrates bleibt die Azidoessigsäure als klare Flüssigkeit zurück. Sie kann im Vakuum unzersetzt destilliert werden.

Eigenschaften: Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von scharfem, etwas an Buttersäure erinnerndem Geruch. Sie siedet unter 12 mm Druck bei 116° unzersetzt. In der Kältemischung erstarrt sie zu einer strahlig kristallinischen Masse, die schon bei Zimmertemperatur wieder schmilzt.

Azidobernsteinsäurediäthylester,



Die Darstellung von Azidobernsteinsäureester geschieht nach Curtius und Hartmann[2]) folgendermassen: Eine Lösung von 100 g Brombernsteinsäureester in 50 g Alkohol wird bei Gegenwart von 0,1 g Palladiummohr mit 30 g Natriumazid in 50 ccm heissem Wasser versetzt und am Rückflusskühler gekocht. Nach einer Stunde werden weitere 7 g Natriumazid, eine Stunde später nochmals 3 g zugegeben; dann wird noch 5 Stunden gekocht. Die erkaltete homogene dunkelrote Flüssigkeit wird mit dem halben Volumen Wasser versetzt, die oben schwimmende Schicht abgehoben und mehrmals mit Aether extrahiert. Die gesammelten Auszüge werden mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Dann wird der Aether völlig abgedunstet.

[1]) Ber. **45** (1912) 1035.
[2]) Ber. **45** (1912) 1052.

Ausbeute bis zu 68 g Rohazidoester. Das Produkt wird im absoluten Vakuum in dem von Wohl und Losanitsch[1]) beschriebenen Apparat (mit Blutkohle und flüssiger Luft) zweimal fraktioniert. Beim erstmaligen Destillieren tritt deutlich etwas Gasentwicklung auf. Als Rückstand hinterbleibt ein dunkles dickes Oel.

Eigenschaften: Bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit, welche beim Erhitzen auf dem Spatel lebhaft verbrennt. Sie kristallisiert beim Abkühlen in flüssiger Luft, schmilzt aber schon bei tiefer Temperatur wieder. Unter 0,01 mm Druck siedet der Ester bei 90—92 °.

Methylamin, $H_3C \cdot NH_2$.

I. Aus Azetamid.

Gattermann[2]) gibt folgende, auf Arbeiten von A. W. Hofmann[3]) gegründete Vorschrift zur Umwandlung von Azetamid in Methylamin:

In einem Kolben von $^1/_2$ Liter Inhalt versetzt man 25 g auf einem Tonteller gut abgepresstes Azetamid mit 70 g (= 23 ccm) Brom und fügt hiezu unter guter Kühlung mit Wasser so lange von einer Lösung von 40 g Kaliumhydroxyd in 350 ccm Wasser, bis die anfangs braunrote Farbe in Hellgelb umgeschlagen ist, wozu der grösste Teil der Kalilösung erforderlich ist. Diese Lösung lässt man dann im Laufe weniger Minuten aus einem Tropftrichter in ununterbrochenem Strahle in eine Lösung von 80 g Aetzkali in 150 ccm Wasser, die in einem Literkolben auf 70—75 ° erwärmt wird, fliessen, wobei man, falls die Temperatur höher als 75 ° steigen sollte, durch kurzes Eintauchen in kaltes Wasser die Temperatur wieder etwas herabdrückt. Man erhält die Flüssigkeit auf dieser Temperatur, bis das Reaktionsgemisch farblos geworden ist, was $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde Zeit in Anspruch nimmt. und destilliert dann das Methylamin durch Einleiten von Wasserdampf über, wobei man die Vorlage mit einer Mischung von 60 g konzentrierter Salzsäure und 40 g Wasser beschickt. Damit das Methylamin vollständig von der Säure absorbiert wird, verbindet man das Kühlrohr mit einem abwärts gebogenen Vorstoss, dessen Ende man 1 cm tief in die Flüssigkeit der Vorlage eintauchen lässt. Bei Anwendung eines aufrechten Schlangenkühlers lässt man das Ende des Schlangenrohres direkt in die Säure eintauchen. Sobald die im Kühler kondensierte Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagiert, hört man mit der Destillation auf. Das salzsaure Methylamin wird zunächst mit freier Flamme in einer Porzellanschale

[1]) Ber. 38 (1905) 4149.
[2]) Die Praxis des org. Chemikers. Leipzig 1910. Verlag von Veit & Co.
[3]) Ber. 15 (1882) 762; 17 (1884) 1406 u. 1920; 18 (1885) 2737.

eingeengt, dann auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft und schliesslich kurze Zeit in einem Trockenschrank bei 100° bis zur Staubtrockene erhitzt. Um das Salz von beigemengtem Salmiak zu trennen, kristallisiert man die fein gepulverte Substanz aus absolutem Alkohol um und trocknet die abgeschiedenen Kristalle im Exsikkator.

Ausbeute wechselnd.

Die Isolierung der freien Base geschieht durch Auftropfen von konzentrierter Kalilauge 1 : 1. Das entweichende Gas wird in einem mit gebranntem Marmor gefüllten Rohr entwässert und in einer guten Kältemischung aus Eis und Kochsalz kondensiert.

II. Aus Formaldehyd und Salmiak.

Zur Gewinnung grösserer Mengen von Methylamin geben A. Brochet und R. Cambier[1]) folgendes Verfahren an: In einem mit Rückflusskühler und Thermometer versehenen Kolben von 3 Liter Inhalt werden 2 Vol. Formaldehyd (40proz. Lösung) mit 1 Vol. Salmiak langsam auf 40° erhitzt. Nachdem eine lebhafte Reaktion eingetreten ist, wird mit dem Erhitzen aufgehört. Es destilliert dann Methylal über. Dann wird allmählich auf 95° erhitzt, es destilliert dann eine Flüssigkeit über, welche 60—70% Methylal enthält. Der Rückstand wird dann bis zur Kristallisation von Salmiak konzentriert. Nach dem Abkühlen wird das so vollständig ausgeschiedene Ammoniumchlorid abgesaugt. Durch Abdampfen des Filtrates erhält man das rohe Methylaminchlorhydrat, welches durch Umkristallisieren aus absolutem Alkohol rein erhalten wird. Die alkoholischen Lösungen enthalten noch Methylaminchlorhydrat, welches durch Trimethylaminchlorhydrat verunreinigt ist. Die Isolierung der freien Base erfolgt wie bei der Methode I.

Eigenschaften: Stark ammoniakalisch riechendes Gas, das mit gelber Flamme brennt und in Wasser sehr leicht löslich ist. Sdp. —5,5° bis —6°; spez. Gew. 0,699 (bei —10,8°).

Das Chlorhydrat des Methylamins bildet grosse, zerfliessliche Blätter. Zur Prüfung des Salzes dient seine Löslichkeit in absolutem Alkohol (Unterschied vom Salmiak), und seine Unlöslichkeit in Chloroform (Unterschied vom Dimethyl- und Trimethylaminchlorhydrat). 1 g Chlorhydrat löst sich ohne Rückstand in 5 ccm absolutem Alkohol. 10 ccm Chloroform, mit 1 g Methylaminchlorhydrat zum Sieden erhitzt, dürfen nach dem Abfiltrieren und Verdunsten keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Ammoniakhaltiges Methylamin kann nach Quantin[2]) dadurch frei von Ammoniak erhalten werden, dass man die wässerige Lösung

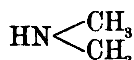
[1]) Bull. soc. chim. (3) **13** (1895) 533.

[2]) Bull. soc. chim. (3) **9** (1893) 64.

mit frisch gefälltem und durch Dekantieren gereinigten Magnesiumphosphat bei gelinder Wärme digeriert, und dann das Methylamin von dem gebildeten Ammoniummagnesiumphosphat abdestilliert.

Zur Prüfung auf Gehalt an Di- und Trimethylamin schüttelt man nach Schmidt[1]) eine Lösung der Base in überschüssiger Salzsäure mit einer wässerigen Jodjodkaliumlösung; es darf kein Niederschlag eines Perjodides entstehen.

Dimethylamin,



Nach einer Methode von Baeyer und Caro[2]) erhält man reines Dimethylamin in folgender Weise aus Nitrosodimethylanilin:

150 g rohes salzsaures Nitrosodimethylanilin werden in einer kupfernen, mit 2 Tuben und Feuerungsmantel versehenen Flasche von 12 Liter Inhalt mit einer heissen Lösung von 200 g Aetznatron in 8 Liter Wasser übergossen und auf grosser Flamme abdestilliert. Das Destillat geht durch eine kleine Kühlschlange (aus Metall) und wird dann in zwei durch ein weites, beiderseitig eintauchendes Verbindungsrohr zusammenhängenden, mit 125 ccm rauchender Salzsäure beschickten Woulffschen Flaschen aufgefangen. In 2—3 Stunden ist das Dimethylamin vollständig übergegangen, und man kann den Kessel entleeren und neu beschicken.

Die vereinigten Destillate werden zur Trockene gedampft, wobei salzsaures Dimethylamin, mit etwas salzsaurem Nitrosodimethylanilin verunreinigt, hinterbleibt. Zur völligen Reinigung wird das Salz aus einer Retorte mit angeschmolzenem Rückflussrohr nochmals mit Natronlauge destilliert und die freie Base in Salzsäure aufgefangen. Beim Eindampfen der salzsauren Lösung kristallisiert das Dimethylaminchlorhydrat in blendend weissen, grossen Blättern, die mit Alkohol und Aether gewaschen werden. Aus der konzentrierten Mutterlauge lassen sich durch Alkoholzusatz weitere Mengen des reinen Chlorhydrates abscheiden.

Die Isolierung der freien Base geschieht wie beim Methylamin.

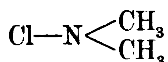
Eigenschaften: Stark riechende, brennbare Flüssigkeit vom Sdp. 8—9°. Das Chlorhydrat der Base ist in Chloroform löslich (Unterschied von Monomethylaminchlorhydrat und von Salmiak). Das Sulfat ist in absolutem Alkohol löslich.

---

[1]) Ann. **267** (1892) 257.

[2]) Ber. **7** (1874) 964; **8** (1875) 616; Ann. **222** (1884) 119.

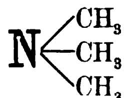
Dimethylchloramin,



Dimethylchloramin wird nach Meisenheimer[1]) in folgender Weise erhalten: Man übergiesst in einem geräumigen Fraktionierkolben 150 g Chlorkalk (mit ca. 30% wirksamem Chlor) mit 200 ccm Wasser und gibt 200 g Eis hinzu. Durch einen Tropftrichter lässt man dazu eine Lösung von 10 g reinem (nicht gewöhnlichem käuflichem) Trimethylaminchlorhydrat in 30 ccm Wasser im Lauf von etwa 10 Minuten unter kräftigem Umschütteln und äusserer Kühlung mit Eiswasser zufliessen. Die Reaktion vollzieht sich sofort unter sehr starker Erwärmung; wenn etwa die Hälfte der Aminlösung eingelaufen ist, ist das Eis im Kolben bereits verbraucht. Nach Beendigung der Umsetzung nimmt man die warm gewordene Flüssigkeit aus dem Eiswasser heraus und erhitzt. Sehr rasch sammelt sich in der mit Eis gekühlten Vorlage ein gelbliches Oel; man destilliert im ganzen etwa 15 ccm über. Der bei weitem grösste Teil des Oeles ist bereits übergegangen, wenn die ersten Wassertropfen kommen. Das wässerige Destillat muss neutral oder höchstens ganz schwach alkalisch reagieren. Die Rohausbeute beträgt 5—6 ccm Oel. Es wird wiederholt mit wenig Wasser und stark verdünnter Schwefelsäure gewaschen, mit Chlorkalzium einige Stunden getrocknet und destilliert. Bei 49° gehen die ersten Tropfen über, die Temperatur steigt ganz rasch auf 51°, und dann geht alles bis auf einen geringen Rückstand bis 55° über. Das so erhaltene Präparat erhält eine kleine Verunreingung durch Methyldichloramin, $CH_3 \cdot NCl_2$.

Eigenschaften: Dimethylchloramin ist ein stechend riechendes Oel, das bei 51—55° siedet. Wenig löslich in Wasser.

Trimethylamin,



Nach A. Koeppen[2]) wird dasselbe aus Formaldehyd und Chlorammonium gewonnen. Hiezu können 100 g Chlorammonium und 1000 g 40proz. Formaldehydlösung innerhalb 3 Stunden auf 140° im Autoklaven erhitzt werden, wobei der Druck zwischen 120 und 130° von 4—6 Atm. auf 40—45 Atm. steigt. Die Temperatur wird nach zwei weiteren Stunden auf 140° gehalten, nach dem Erkalten die Kohlen-

[1]) Ber. **46** (1913) 1154.

[2]) Ber. **38** (1905) 882.

säure vorsichtig abgeblasen und die klare Lösung nach Zusatz von 200 ccm konzentrierter Salzsäure bis zur Trockene eingedampft. Das erhaltene Chlorhydrat lässt sich nach K. H. Meyer und H. Hopff vorteilhaft durch Auftropfenlassen von 50proz. Kalilauge in die freie Base überführen.

Eigenschaften: Fischartig riechende Flüssigkeit, die bei 3,2—3,8° siedet und bei —5,2° das spez. Gew. 0,662 besitzt.

Mit Benzolsulfochlorid darf reines Trimethylamin nicht reagieren. Anwesenheit von Dimethylamin würde sich durch Entstehen eines kristallinischen Niederschlages zu erkennen geben, während bei Anwesenheit von Monomethylamin oder von Ammoniak die entstandene Lösung beim Ansäuern eine ölige oder kristallinische Fällung liefern würde.

Tetramethylammoniumhydroxyd, $N(CH_3)_4 \cdot OH$.

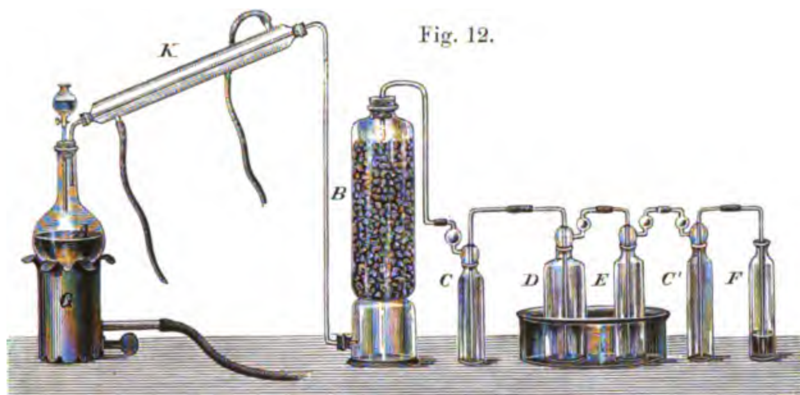
Für die Darstellung von Tetramethylammoniumhydroxyd gibt H. Erdmann[1]) folgende bewährte Vorschrift:

Ein etwa 2 Liter fassender Kolben *A* wird mit 250 g rohem Trimethylaminhydrochlorid beschickt; allmählich werden durch einen Tropftrichter 500 ccm 20proz. Natronlauge (spez. Gew. 1,225) zugegeben. Ist alle Natronlauge eingelaufen, so erhitzt man den Kolben, um die letzten Reste von Trimethylamin auszutreiben, zunächst sehr gelinde, dann stärker auf einem Volhardschen Gasofen und leitet zu gleicher Zeit einen Wasserstoffstrom durch den Tropftrichter in den Kolben.

Das hiedurch entwickelte Rohtrimethylamin passiert zunächst einen aufsteigenden Kühler *K* (s. Fig. 12), hierauf einen Aetzkalkturm *B* und gelangt dann in den eigentlichen Absorptionsapparat. Letzterer setzt sich aus zwei leeren Drechselschen Waschflaschen *C* und *C'* (zur Verhütung des Zurücksteigens) und den beiden, je 190 ccm absoluten Alkohol enthaltenden Absorptionsflaschen *D* und *E* zusammen; letztere sind nur bis zur Hälfte gefüllt und werden durch Einstellen in Eiswasser kalt gehalten. Die am Schluss des Apparates befindliche Flasche *F* enthält etwas verdünnte Salzsäure und dient zur Absorption geringer Mengen von Trimethylamin, welche in *D* und *E* nicht zur Aufnahme gelangen. Die Ueberführung des auf diese Weise gewonnenen Rohtrimethylamins in Tetramethylammoniumbromid wird mit Hilfe des in Fig. 13 abgebildeten Apparates bewerkstelligt. Der Kolben *A* wird mit 400 g Bromkalium beschickt und dann eine Mischung von 436 ccm englischer Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,835 und 300 ccm

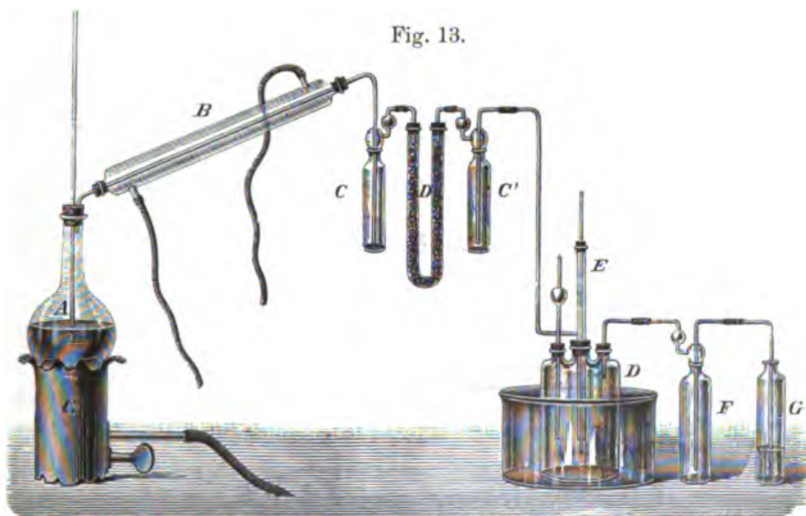
[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

Methylalkohol, die man nach dem Erkalten noch mit 300 ccm Eiswasser versetzt hat, zugegeben. Man verschliesst den Kolben mit einem dreifach durchbohrten Kork, der ein Steigrohr, ein Thermometer und einen mit Rückflusskühler verbundenen Vorstoss enthält, und erhitzt auf den



Aus H. Erdmann, Bd. II.

kleinen Flammen eines Gasofens (s. Brommethyl S. 12). Durch den Kühler *B* gelangt das entwickelte Methylbromid in die leere Waschflasche *C*, wo mitgerissener Methylalkohol zurückgehalten wird, und



Aus H. Erdmann, Bd. II.

dann durch das weite, seitlich tubulierte Rohr *E* in die Woulffsche Flasche *D*, die die alkoholische Lösung des Rohtrimethylamins enthält. Ein mit Hilfe eines Stopfens in *E* eingesetzter, beweglicher Glasstab ermöglicht es, die Oeffnung dieses Rohres vor dem Verstopfen durch

ausgeschiedenes Tetramethylammoniumbromid zu schützen. Durch Oeffnen des in *E* eingesetzten Stopfens kann ein etwa drohendes Zurücksteigen der Trimethylaminlösung leicht verhindert werden. Der zweite Tubus der Woulffschen Flasche trägt ein Sicherheitsrohr, der dritte ein Knierohr, an das sich eine leere und eine etwas Salzsäure enthaltende Flasche anschliessen.

Schon nach kurzem Einleiten des Methylbromids scheidet sich das gebildete Tetramethylammoniumbromid aus der mit Eiswasser abgekühlten Trimethylaminlösung als weisser, kristallinischer Niederschlag aus, dessen Masse zunimmt, solange die Lösung noch alkalische Reaktion zeigt. Ist letztere verschwunden, so wird die ausgeschiedene Kristallmasse abgesaugt, mit absolutem Alkohol ausgewaschen und getrocknet. Die alkoholische Mutterlauge lässt beim Stehen in der Kälte noch geringe Mengen von reinem Tetramethylammoniumbromid ausfallen, beim Eindampfen erhält man jedoch ein durch Bromammonium verunreinigtes Produkt. 100 g Tetramethylammoniumbromid löst man in Wasser, erwärmt gelinde und gibt dann in kleinen Portionen frisch gefälltes Silberoxyd hinzu, welches man durch Fällen einer wässerigen Lösung von 120 g salpetersaurem Silber mit 200 ccm 20proz. Natronlauge und mehrmaliges Dekantieren mit Wasser in genügender Reinheit gewonnen hat. Die Zersetzung ist vollendet, sobald die Gegenwart freien Silberoxydes sich an der Farbe erkennen lässt. Man filtriert den Silberniederschlag ab, verdampft die farblose Lösung bei mässiger Wärme und stellt den verbleibenden sirupartigen Rückstand über Aetzkalk, wodurch derselbe alsbald zu einer weissen, kristallinischen Masse erstarrt.

Eigenschaften: Farblose, fein kristallinische Masse, die aus der Luft mit Begierde Wasser und Kohlensäure anzieht, stark alkalisch reagiert, sich zwischen den Fingern schlüpfrig anfühlt und sehr bitter schmeckt.

Bildet mit Säuren gut kristallisierende, leicht lösliche Salze. Besonders schön kristallisiert das Nitrat (lange, glänzende Nadeln).

Bei der Destillation zerfällt die Ammoniumbase in Holzgeist und Trimethylamin.

Tetramethylammoniumjodid, $(CH_3)_4 \cdot NJ$.

Man mischt nach A. W. Hofmann[1]) alkoholisches Ammoniak in Druckflaschen mit überschüssigem Jodmethyl. Es tritt rasch Reaktion ein, wobei viel Wärme frei wird. Nach wenigen Stunden ist die Umsetzung vollendet, und es haben sich schöne, weisse Nadeln abgesetzt.

[1]) Ann. **79** (1851) 16.

Dieselben werden mit kaltem Wasser gewaschen und aus siedendem Wasser umkristallisiert, wobei alle übrigen Salze in der Mutterlauge bleiben.

Eigenschaften: Blendend weisse, flache Nadeln, die in kaltem Wasser nur wenig löslich sind. Die Lösung reagiert neutral und schmeckt äusserst bitter. Fast unlöslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether.

Aethylamin, $C_2H_5 \cdot NH_2$.

I. Aus Aethylidenphenylhydrazin.

H. Erdmann[1]) gibt folgende Ausführungsform einer von Tafel[2]) stammenden Methode an:

Einen gut emaillierten Eisentopf von 3 Liter Inhalt, der in eine sorgfältig hergestellte Kältemischung aus Eis und Kochsalz eingebettet ist, beschickt man mit einer Lösung von 200 g Aethylidenphenylhydrazin (siehe dieses) in 1 Liter 96proz. Alkohol. Zu der unter 0° abgekühlten Lösung, welche durch einen eingesenkten, mit der Wasserturbine in Umdrehung gesetzten Quirl in lebhafter Bewegung gehalten wird, lässt man aus einem Hahntrichter in dünnem Strahle im Verlauf von 2 Stunden 600 ccm Eisessig einfliessen, indem man gleichzeitig 3 kg 5proz. Natriumamalgam in kleinen Stücken einträgt. Das Amalgam muss bei richtiger Leitung der Operation ohne Wasserstoffentwicklung einwirken, indem der naszierende Wasserstoff vollständig zur Reduktion des Hydrazons verbraucht wird. Der Zufluss des Eisessigs wird so geregelt, dass die Flüssigkeit stets sauer bleibt. Man lässt das Rührwerk einige Stunden gehen. Das Ende der Reaktion gibt sich durch lebhafte Wasserstoffentwicklung zu erkennen. Am anderen Tage gibt man zu der mit Natriumazetatkristallen durchsetzten Flüssigkeit unter Umrühren noch 100 ccm Wasser und lässt noch einen Tag stehen. Die Kristallmasse wird von dem Quecksilber geschieden, in einem Dreiliterkolben gebracht, mit Wasser nachgespült und destilliert, bis kein Alkohol mehr übergeht. Den Rückstand versetzt man mit 200 g festem Aetznatron und destilliert unter guter Kühlung. Die übergegangene wässerige Aethylaminlösung wird von dem Anilin getrennt, mit Schwefelsäure eben zur sauren Reaktion versetzt, bis zum Sirup eingedampft und in einem Kolben mit überschüssigem gepulvertem Kali gemengt. Dabei geht unter heftiger Erwärmung das Aethylamin in Gasform über. Nach dem Trocknen über gebranntem Marmor wird das Gas in einer Kältemischung verdichtet und in einem Fraktionskölbchen mit Thermometer aus lauwarmem Wasser rektifiziert.

---

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

[2]) Ber. **19** (1886) 1926.

II. Aus äthylschwefelsaurem Kalium und Ammoniak.

Nach einer Methode von Erlenmeyer und Carl[1]) verfährt man folgendermassen:

300 g fein gepulvertes äthylschwefelsaures Kali werden mit 700 ccm 5proz. alkoholischen Ammoniak in einem eisernen Autoklaven oder gut schliessenden Papinschen Topf 2 Stunden lang auf 120° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit einer aus 80 g gebranntem Marmor und 200 ccm Wasser hergestellten Kalkmilch aus einer Blechflasche von 2 Liter Inhalt mit vorgelegtem Kühler in eine von Kältemischung umgebene Vorlage destilliert. Wenn 500 ccm abdestilliert sind, unterbricht man die Destillation und gibt zu dem Destillat 300 g gepulverte Weinsäure, digeriert in der Wärme, bis sich das saure weinsaure Ammoniak gut abgesetzt hat und filtriert nach dem Wiedererkalten. Vom Filtrat wird der Alkohol abdestilliert, der sirupöse Rückstand von saurem weinsaurem Aethylamin mit 60 g gepulvertem Aetznatron destilliert und die entweichende Base in der unter I beschriebenen Weise aufgefangen.

Um die Reindarstellung des Aethylamins nicht zu sehr zu erschweren, darf das Ammoniak nur in geringem Ueberschuss angewendet werden, und es ist daher eine vorhergehende Titrierung der alkoholischen Ammoniaklösung notwendig. Die Trennung beider Basen beruht auf dem verschiedenen Verhalten ihrer Bitartrate gegen Alkohol.

Das Austreiben des Aethylamins aus seinen Salzen muss stets in sehr konzentrierter Flüssigkeit und mit grossem Ueberschuss an Aetzkali erfolgen, da sich sonst nur das hochsiedende Aethylaminhydrat bildet.

Eigenschaften: Stark ammoniakalisch riechende, farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, welche bei 16,5° (unter 760 mm Druck) siedet und bei 0° das spez. Gew. 0,7057 besitzt.

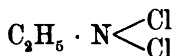
Das schwefelsaure Salz bildet eine sehr hygroskopische, blätterig kristallinische Masse; auch das Chlorhydrat ist schwer kristallisierbar.

Aus einer wässerigen Lösung von Aethylamin lässt sich durch festes Aetzkali, wenn man nur starke Erwärmung vermeidet, Aethylaminhydrat als ölige Schicht abscheiden, die sich unter teilweiser Dissoziation sogar destillieren lässt.

---

[1]) Sitzungsber. bayr. Akad. d. Wiss. 1874, 29; J.-B. 1875, 617.

Aethyldichloramin,

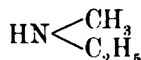


Nach einer Methode von Tscherniak[1]) verfährt man folgendermassen:

100 g salzsaures Aethylamin werden in Portionen von je 25 g mit je 250 g Chlorkalk, der mit Wasser zu einem ziemlich dicken Brei angerührt ist, in einem Kolben von 2—3 Liter Inhalt gemischt, wobei bedeutende Wärmeentwicklung stattfindet. Der Kolben wird mit einem Kühler verbunden und aus demselben so lange destilliert, als noch Oeltropfen übergehen. Ist das salzsaure Aethylamin salmiakhaltig, so schäumt die Masse stark; es muss dann der Kolben oft geschüttelt werden, um ein Uebersteigen der Masse zu verhindern. Das Produkt solcher vier ersten Destillationen wird von neuem mit 250 g Chlorkalk destilliert. Das Destillat, dessen Menge derjenigen des angewendeten Aethylaminsalzes ziemlich gleichkommt, wird mit Wasser gewaschen und mit dem gleichen Volumen 50proz. Schwefelsäure energisch geschüttelt; die klare Oelschicht wird von der trüb gewordenen Schwefelsäure abgehoben, mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen, über Chlorkalzium getrocknet und fraktioniert. Nach abermaliger Destillation des von 86—90° übergehenden Teiles ist das bei 88—89° siedende Aethyldichloramin vollkommen rein.

Eigenschaften: Stark lichtbrechendes, goldgelbes Oel von stechendem, an Chlorpikrin und unterchlorige Säure erinnerndem Geruch. Sdp. 88—89°; spez. Gew. 1,230 (bei 15°). Lässt sich in völlig reinem Zustand unter Wasser unzersetzt aufbewahren.

Methyläthylamin,



Nach einer Vorschrift von Knudsen[2]) erhält man Methyläthylamin auf folgendem Wege:

9 g Trioxymethylen werden in der berechneten Menge alkoholischer Aethylaminlösung unter guter Kühlung aufgelöst. Die entstandene Anhydrobase trägt man in 140 ccm 5proz. Schwefelsäure ein, die auf —12° abgekühlt ist, und reduziert sie elektrolytisch. Man bringt dazu die Lösung in den Kathodenraum einer durch Kältemischung gekühlten elektrolytischen Zelle. Als Anodenflüssigkeit, die durch eine Tonzelle abgetrennt ist, dient 40—50proz. Schwefelsäure. Als

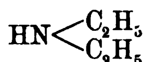
[1]) Ber. 9 (1876) 146.

[2]) D. R.-P. 143197 (1903); Friedländer VII, 25.

Kathode dient ein oberflächlich oxydierter Becher aus reinem Blei[1]), als Anode ein kleiner Bleizylinder. Die Temperatur des Kathodenraumes wird während der Elektrolyse auf 0 ° gehalten. Stromstärke: ca. 0,7 Amp. Sobald etwas mehr als die zur Reduktion theoretisch erforderliche Elektrizitätsmenge durch den Elektrolyten geflossen ist, wird die Elektrolyse beendet. Die Kathodenflüssigkeit wird dann in einer Retorte erhitzt, wobei ein wenig Aldehyd übergeht. Dann wird mit Natronlauge übersättigt, die Base überdestilliert und in Salzsäure aufgefangen. Das durch Eindampfen isolierte Chlorhydrat wird mit konzentrierter Kalilauge zersetzt, worauf man unter Anwendung eines guten Kühlers die Base abdestilliert. Sie wird mit wasserfreier Pottasche getrocknet und rektifiziert.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 34—35 °. Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in absolutem Alkohol.

Diäthylamin,



I. Aus Nitrosodiäthylanilin.

Nach einer von Kopp[2]) stammenden Methode werden je 165 g rohes salzsaures Nitrosodiäthylanilin in einer kupfernen, mit 2 Tuben und Feuerungsmantel versehenen Flasche von 12 Liter Inhalt mit einer heissen Lösung von 180 g Aetznatron in $7^1/_2$ Liter Wasser übergossen und auf grossen Flammen abdestilliert. Das Destillat geht durch eine kleine bleierne Kühlschlange und wird dann in zwei durch ein weites, beiderseitig eintauchendes Verbindungsrohr zusammenhängenden, mit 100 ccm rauchender Salzsäure beschickten Woulffschen Flaschen aufgefangen. In 2—3 Stunden ist das Diäthylamin vollständig übergegangen und man kann den Kessel entleeren und neu beschicken. Die vereinigten Destillate werden zur Trockene gedampft, wobei salzsaures Diäthylamin, mit etwas salzsaurem Nitrosodiäthylanilin verunreinigt, hinterbleibt. Zur völligen Reinigung wird das Salz aus einer Retorte mit angeschmolzenem Rückflussrohr nochmals mit Natronlauge destilliert und die freie Base in Salzsäure aufgefangen. Beim Eindampfen der salzsauren Lösung kristallisiert das Diäthylaminchlorhydrat in weissen, grossen Blättern; aus der konzentrierten Mutterlauge lassen sich durch Alkoholzusatz weitere Mengen reinen Chlorhydrates abscheiden.

Ausbeute etwa 150 g reinen Salzes aus $^1/_2$ kg rohem salzsaurem Nitrosodiäthylanilin.

[1]) Vgl. Tafel, Ber. **33**, 2212.
[2]) Ber. **8** (1875) 622.

Eigenschaften: Brennbare, ammoniakalisch riechende Flüssigkeit, welche bei 56° siedet und bei 15° das spez. Gew. 0,712 besitzt.

Das Chlorhydrat bildet in reinem Zustand nicht zerfliessliche Blätter, die bei 215—217° schmelzen. Sdp. 320—330°. Leicht löslich in Wasser und in Chloroform, ziemlich schwer löslich in absolutem Alkohol. Ausser durch die Löslichkeit des Chlorhydrates in Chloroform kann man das Diäthylamin vom Ammoniak auch durch die Löslichkeit seines Sulfates in Alkohol (Behandeln der bei 120° getrockneten Sulfate mit absolutem Alkohol) trennen.

II. Aus Ammoniak, Alkohol und Aethylbromid[1]).

Nach einer Mitteilung von E. A. Werner werden Aethylamin und Diäthylamin dargestellt, indem man zu einer Lösung von 490 g NH_3 in 5 Liter 90proz. Alkohol erst 200 g und dann nach je 2 Tagen 180, 170, 150, 130, 110, 100, 80 und 66 g Aethylbromid hinzugefügt. Nach Entfernung des abgeschiedenen Ammoniumbromides wird der Alkohol abdestilliert, bis fast alles Ammoniumbromid auskristallisiert; die letzten Reste des Alkohols werden durch Erhitzen auf 130° entfernt. Zur Trennung der Produkte kann Chloroform verwendet werden, das in 100 ccm bei 14° 0,163 g Aethylammoniumbromid und 42 g Diäthylammoniumbromid löst. Ein anderes gutes Trennungsverfahren beruht auf der stufenweisen Zersetzung der Hydrobromide durch NaOH, wobei zuerst das tertiäre, dann das sekundäre und zuletzt das primäre Amin freigemacht wird.

Triäthylamin, $N(C_2H_5)_3$.

Man erwärmt in einem Kolben auf dem Wasserbade exsikkatortrockenes Tetraäthylammoniumhydroxyd, fängt das Triäthylamin in einer gekühlten Vorlage auf und lässt das sich nicht verdichtende Gas (Aethylen) noch durch eine Waschflasche mit etwas Salzsäure streichen, um mitgerissene Reste der flüchtigen Base als Chlorhydrat zurückzuhalten.

Eigenschaften: Ammoniakalisch riechendes, in Wasser wenig lösliches Oel, welches bei 88—89° siedet und bei 15° das spez. Gew.. 0,735 besitzt.

Reines Triäthylamin darf mit Benzolsulfochlorid und Kalilauge nicht reagieren; bei Anwesenheit von Diäthylamin entsteht ein kristallinischer Niederschlag (Benzolsulfosäurediäthylamid), während bei Gegenwart von Monoäthylamin die entstandene Lösung beim Ansäuern eine ölige, bei Gegenwart von Ammoniak eine kristallinische Fällung liefert.

[1]) J. chem. Soc. **113** (1918) 899; C.B. **90**, I (1919) 922.

Tetraäthylammoniumhydroxyd, $N(C_2H_5)_4 \cdot OH$.

Man fügt nach einer von H. Erdmann ausgearbeiteten Methode A. W. Hofmanns[1]) zu 110 g wasserfreiem Bromäthyl 100 g über Aetzkali getrocknetes Triäthylamin und lässt im lose verschlossenen Kolben 2 Tage lang stehen. Die Mischung ist nach dieser Zeit zu einer weissen Kristallmasse erstarrt, die man absaugt und zur vollkommenen Reinigung mit wenig Wasser umkristallisiert. Man erhält dann das Tetraäthylammoniumbromid in grossen, wasserfreien, scharfbegrenzten Kristallen. Man löst 100 g des Salzes in Wasser, erwärmt gelinde und gibt dann in kleinen Portionen frisch gefälltes Silberoxyd hinzu, welches man durch Fällen von 85 g salpetersaurem Silber mit 150 ccm 20proz. Natronlauge und mehrmaliges Dekantieren mit Wasser in genügender Reinheit gewonnen hat. Die Zersetzung ist vollendet, sobald die Gegenwart freien Silberoxydes sich an der Farbe erkennen lässt. Man filtriert den Silberniederschlag ab, verdampft die farblose Lösung bei mässiger Wärme und stellt den hinterbleibenden sirupartigen Rückstand ins Vakuum über gebrannten Marmor, wodurch derselbe alsbald zu einer weissen, kristallinischen Masse erstarrt.

Eigenschaften: Farblose, in feinen langen Nadeln kristallisierende Masse, die aus der Luft begierig Wasser und Kohlensäure anzieht. Reagiert stark alkalisch und schmeckt brennend bitter.

β-Bromäthylamin, $BrCH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

Bromäthylamin kann nach Gabriel[2]) durch Kondensation von Phtalimidkalium mit Aethylenbromid und Spaltung des entstandenen Bromäthylphtalimides erhalten werden.

150 g Phtalimidkalium werden mit 180 g Aethylenbromid in einem Kolben durch Schütteln vermischt und dann nach Anbringung eines Luftkühlers im Oelbade so stark (auf ca. 150°) erhitzt, dass das Aethylenbromid in lebhaftes Sieden gerät. Nach Verlauf von 3 bis 6 Stunden erscheint kein Bromid mehr im Kühlrohr. Man schüttelt nun den Kolbeninhalt, welcher besonders an den unteren Stellen sirupös geworden ist und nur in den mittleren Schichten noch Blättchen der angewandten Kaliumverbindung erkennen lässt, tüchtig durcheinander. senkt den Kolben alsdann von neuem in das Oelbad und erhitzt weiter (ca. 1 Stunde), bis die Reaktionsmasse einen ganz gleichmässigen, bräunlichgelben, zähflüssigen Sirup bildet. Letzterer erstarrt unterhalb 80° zu einem steinharten, kristallinischen Kuchen. Man vermischt ihn,

[1]) Ann. **78** (1851) 257.
[2]) Ber. **21** (1888) 566.

jedoch ehe er fest wird, mit ca. $^1/_2$—$^1/_3$ Liter heissem Alkohol und kocht die Masse in demselben Kolben am Rückflusskühler auf dem Wasserbade so lange, bis man in der Flüssigkeit nicht mehr gröbere Stücke, sondern nur ein gleichmässiges, gelbliches Pulver wahrnimmt. Letzteres — es besteht aus Aethylendiphtalimid (ca. 34 g) und Bromkalium — wird heiss abfiltriert, und das Filtrat auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit, wobei ein bräunliches, von Kristallen durchsetztes Oel (ca. 150 g) hinterbleibt, welches unterhalb 80° zu einem harten Kuchen erstarrt und im wesentlichen aus Bromäthylphtalimid und etwas Aethylendiphtalimid besteht. Um die Diphtalylverbindung fast vollständig zu entfernen, genügt es, das gepulverte Produkt mit ca. 200 ccm Schwefelkohlenstoff aufzukochen und abzufiltrieren. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Erkalten ca. 90 g Bromäthylphtalimid ab, welches für die weitere Verarbeitung hinreichend rein ist.

Die Spaltung wird zweckmässig mit Bromwasserstoff ausgeführt. Je 20 g Bromäthylphtalimid werden mit 50—60 ccm Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,49) 2 Stunden lang auf 180—200° im Einschlussrohr erhitzt. Der Rohrinhalt, ein Kristallbrei, wird mit kaltem Wasser verdünnt, die Lösung von der abgeschiedenen Phtalsäure abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht. Dabei verbleibt ein dunkel gefärbter Sirup, welcher grösstenteils schon auf dem Wasserbade, vollständig beim Erkalten zu einer strahligen Kristallmasse (ca. 15 g) erstarrt. Man löst sie in 15—20 ccm heissem, absolutem Alkohol und lässt die filtrierte Lösung erkalten. Es scheiden sich allmählich spitzrhombische Kristalle aus, welche man nach 24 Stunden von etwas mit ausgeschiedenem feinen Pulver durch Abschäumen mit der Mutterlauge und absolutem Alkohol befreit, abfiltriert und nochmals aus Alkohol umkristallisiert. Die Substanz stellt dann reines Bromhydrat von β-Bromäthylamin dar.

Durch Einwirkung von Kalilauge erhält man aus dem Salz das freie Amin, das jedoch unbeständig ist und leicht in Vinylamin übergeht.

Eigenschaften: Das Bromhydrat des Amins bildet Kristalle, welche bei 155—160° schmelzen und in Wasser leicht löslich sind. Die durch Uebergiessen des Salzes mit konzentrierter Kalilauge als Oel abgeschiedene freie Base riecht dem Aethylamin ähnlich, aber viel ekelhafter.

n-Propylamin, $H_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

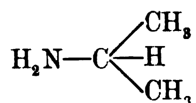
Die Darstellung von *n*-Propylamin geschieht nach A. W. Hofmann[1]) unter Anwendung von *n*-Butyramid gerade so, wie diejenige

[1]) Ber. **15** (1882) 769.

von Isopropylamin (s. dort). Die Reaktion geht in diesem Falle noch leichter vor sich, und die Ausbeute beträgt 80—90% der Theorie.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 49°. Spez. Gew. bei 15° 0,7222.

Isopropylamin,



Man lässt nach A. W. Hofmann[1]) die Lösung von 1 Mol. Isobuttersäureamid in 1 Mol. Brom in einen Ueberschuss von auf 60° erwärmter 10proz. Alkalilauge einfliessen, wobei man für alsbaldige Mischung Sorge trägt. Die Flüssigkeit wird schnell entfärbt und liefert beim Destillieren 60—70% der theoretisch möglichen Menge Isopropylamin, das in vorgelegter Salzsäure aufgefangen wird. Man trennt von ein wenig gleichzeitig entstandenem Salmiak durch Lösen in kaltem, absoluten Alkohol, dampft die alkoholische Lösung zur Trockene und destilliert noch einmal mit konzentrierter Kalilauge. Die Base wird durch Destillation über trockenem, gepulverten Bariumoxyd vollkommen entwässert.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 31—32°. Mit Wasser in allen Mengenverhältnissen mischbar.

β-Brompropylamin-Bromhydrat, $H_3C \cdot CHBr \cdot CH_2NH_2 \cdot HBr$.

Nach Uedinck[2]) lässt sich das Bromhydrat der Base leicht in folgender Weise erhalten:

150 g Allylsenföl und 300 ccm Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,49) werden in einem Rundkolben mit aufgeschliffenem Rückflusskühler 5—6 Stunden gekocht, wobei sich das Senföl bis auf einige harzige Tropfen löst. Die dunkelbraune Lösung wird durch ein angefeuchtetes Filter filtriert und dann mit Bromwasserstoff bei 0° gesättigt. Hiebei scheidet sich etwas Bromammonium aus. Die Lösung wird nun in Schiessröhren 4 Stunden lang auf 100° erhitzt und dann auf dem Wasserbade abgedampft, wobei eine graubraune, krümlige, sehr hygroskopische Masse von rohem β-Brompropylaminhydrat hinterbleibt.

Ausbeute ca. 280 g (85% der Theorie).

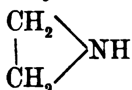
Die Reindarstellung kann nach Elfeldt[3]) dadurch geschehen, dass man das Salz in ein wenig heissem Eisessig löst, dann unter

[1]) Ber. **15** (1882) 768.
[2]) Ber. **32** (1899) 967.
[3]) Ber. **24** (1891) 3220.

öfterem Reiben die Lösung nach Zusatz eines Kristalles des Rohproduktes mehrere Tage im Exsikkator stehen lässt. Es scheidet sich die Verbindung dann als weisses Pulver ab, das auf Ton im Vakuum über Schwefelsäure und Aetzkali getrocknet wird.

Eigenschaften: Weisses Kristallpulver, das bei 156° unter vorausgehendem Sintern schmilzt. Mit Kalilauge entsteht Propylenamin.

Aethylenimin,



Dimethylenimin.

Zur Darstellung von Aethylenimin, früher fälschlicherweise als Vinylamin bezeichnet, versetzt man nach Gabriel[1]) eine kalte Lösung von 1 Mol. Bromäthylaminbromhydrat (2,05 g) in 10 ccm Wasser mit 1 Mol. Kaliumhydroxyd (10 ccm Normallauge) und taucht die Mischung in einem zugestopften Kölbchen 10 Minuten lang in Wasser von 45—48°. Nunmehr übersättigt man die Flüssigkeit mit Alkali und destilliert sie.

Soll ein lediglich wässeriges Aethylenimin enthaltendes Destillat erhalten werden, so darf man die Destillate nur so lange sammeln, als eine Probe auf Zusatz von 1proz. Pikrinsäurelösung keine Fällung gibt. Die späteren Anteile des Destillates enthalten nämlich eine weit schwerer als das Aethylenimin flüchtige Base, welche ein schwer lösliches Pikrat liefert.

Eigenschaften: Stark ammoniakalisch riechendes, leicht bewegliches Oel, welches an der Luft Nebel bildet, sich mit Wasser mischt, die Haut ätzt und stark giftige Eigenschaften besitzt. Sdp. 55 bis 56°, spez. Gew. 0,8321 (24°). Die wässerige Lösung von Aethylenimin riecht ammoniakalisch und reagiert stark basisch; sie ist ziemlich unbeständig.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten von Jodkaliumwismutlösung gegen Aethylenimin, indem selbst sehr stark verdünnte Aethyleniminlösungen mit diesem Reagens sofort eine zinnoberrote, kristallinische Fällung geben.

Allylamin, $H_2C = CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

Nach Gabriel und Eschenbach[2]) werden 50 g Senföl und 200 ccm 20proz. Salzsäure im Kolben am Rückflusskühler so lange

[1]) Ber. **21** (1888) 2665; **32** (1899) 2036; s. auch Meyer & Jacobson, Lehrbuch der organ. Chem. I, 2, S. 251.

[2]) Ber. **30** (1897) 1125.

gekocht, bis sich das Oel gelöst hat, was nach etwa 5 Stunden der Fall ist. Dann dampft man die Lösung auf dem Wasserbade ein, löst die hinterbliebene Kristallmasse in wenig Wasser und fügt unter Kühlung allmählich Kalilauge hinzu, hebt das oben schwimmende Amin ab, trocknet es mit Aetzkali, dann mit Natrium und fraktioniert es. Hiebei geht das Allylamin bei 55—58° über.

Ausbeute 21 g, d. i. 76% der Theorie.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 58°. Spez. Gew. 0,7688 (bei 15°). Riecht penetrant nach Ammoniak und reizt zum Niesen und zu Tränen. Mit Wasser in allen Mengenverhältnissen mischbar.

Hexamethylentetramin, $N_4(CH_2)_6$.

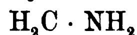
Urotropin.

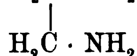
Man löst nach Grassi und Motta[1]) Trioxymethylen in konzentriertem Ammoniak, verdampft auf dem Wasserbade unter zeitweisem Zusatz von etwas Ammoniak und kristallisiert den Rückstand aus kochendem, absoluten Alkohol um.

Oder man leitet Formaldehyddämpfe[2]) in eine konzentrierte wässerige Ammoniaklösung. Dampft man die Lösung zu einem Sirup ein und giesst hierauf in warmen absoluten Alkohol, so kristallisiert Hexamethylentetramin in glänzenden Rhomboedern aus.

Eigenschaften. Rhomboeder (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Chloroform; 100 Teile Wasser lösen bei 12° 81,32 Teile Hexamethylentetramin. Löslich in 7 Teilen heissen und in 14 Teilen kalten Alkohols. Unlöslich in Aether. Verflüchtigt sich beim Erhitzen nicht unzersetzt. Beim Kochen mit Kalilauge verändert es sich nicht[3]).

Aethylendiamin,





Die Darstellung von Aethylendiamin gestaltet sich nach Kraut[4]) folgendermassen:

Man erhitzt in Einschlussröhren 42 g Aethylenchlorid mit 510 ccm wässerigem Ammoniak (33proz.) 5 Stunden lang auf 115—120°, engt dann den Inhalt der Röhren bis zur beginnenden Kristallisation ein und vermischt mit der dreifachen Menge absoluten Alkohols. Das ab-

[1]) Gazz. Chim. **29** (1899) 43.
[2]) Ber. **19** (1886) 1892; Z. anorg. Chem. 1920, I, 48.
[3]) Ber. **17** (1884) 653.
[4]) Ann. **212** (1882) 251.

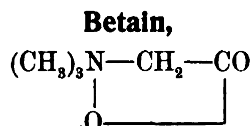
geschiedene weisse Salz wird von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt und mit Alkohol ammoniakfrei, d. h. so lange gewaschen, bis das Filtrat das Nesslersche Reagens nicht mehr rot, sondern rein weiss fällt. Aus den Mutterlaugen lassen sich durch Abdestillieren des Alkohols, Einengen und Fällen mit Alkohol weitere Mengen von Kristallen gewinnen und durch Umkristallisieren reinigen.

Aus dem salzsauren Salz gewinnt man die freie Base nach folgendem Verfahren: 20—30 g werden mit der berechneten Menge von frisch geschmolzenem und gepulvertem Natriumhydroxyd zerrieben, wodurch ein Brei entsteht, dem man so viel Natronkalk zusetzt, als erforderlich, damit sich die Masse in eine Retorte oder einen Fraktionierkolben einführen lässt. Man setzt das Gefäss auf eine Unterlage von Asbestpappe, umgibt es mit einem Tonmantel und erhitzt mit einem einfachen Bunsenbrenner, wobei die Destillation rasch und leicht erfolgt. 53 g salzsaures Aethylendiamin liefern ca. 30 g Aethylendiaminhydrat, $C_2H_8N_2 \cdot H_2O$.

Die Abspaltung des Hydratwassers lässt sich durch wiederholtes mehrstündiges Erhitzen auf 100° mit frisch geschmolzenem Aetznatron im zugeschmolzenen Rohr erreichen.

Eigenschaften: Wasserfreies Aethylendiamin ist eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 116,5° und vom spez. Gew. 0,902 bei 15°. Erstarrt in einer Kältemischung und schmilzt dann bei + 8,5°. Nicht mischbar mit Benzol und Aether. Löst sich leicht unter Hydratbildung in Wasser; wird der wässerigen Lösung durch Aether nicht entzogen.

Betain,



Betain erhält man aus Melasseschlempe am besten nach F. Ehrlich[1]) in folgender Weise:

1 kg Melasseschlempe mit ca. 20% Wassergehalt wird mit $1^1/_2$ Liter Aethylalkohol (95proz.) in einer Kugelmühle oder einem ähnlichen Schüttel- oder Rührapparat sehr energisch längere Zeit durchgemischt. Nach einigem Stehen setzt sich die ungelöst gebliebene Schlempe als zähe Masse am Boden und an den Wandungen des Gefässes ab, und man kann davon den nur wenig trüben, bräunlichen alkoholischen Extrakt vollständig abziehen. Aus der alkoholischen Flüssigkeit dampft man (ev. unter Zusatz von Tierkohle und nach erfolgter Filtration) den Alkohol ab, den man auf diese Weise wieder gewinnen und neuerdings verwenden kann. Der aus dem Extrakt gewonnene Sirup

[1]) Ber. **45** (1912) 2411.

wird auf dem Wasserbade scharf eingeengt. Beim Aufbewahren in einem kühlen Raum schiessen darauf häufig dezimeterlange Kristalle von Betain an, die aber infolge der starken Hygroskopizität dieser Substanz bald wieder zerfliessen. Um das Chlorhydrat aus dem Sirup zu erhalten, wird dieser am besten mit einem geringen Ueberschuss von konzentrierter Salzsäure übergossen, wobei zunächst die geringen Mengen anorganischer Salze ausfallen, die aus der Schlempe in den alkoholischen Extrakt übergegangen sind. Das Filtrat wird darauf weiter eingedampft, bis es zu einem Kristallbrei von Betainhydrochlorid erstarrt, der nach längerem Stehen unter Kühlung scharf abgesaugt wird.

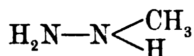
Das Rohprodukt liefert bei zweimaligem Umkristallisieren aus Aethyl- oder Methylalkohol unter Zusatz von Kohle vollkommen reines Betainhydrochlorid, das frei ist von anorganischen Salzen, und auch von Chloriden von Aminosäuren wie Glutaminsäure usw., die sich als solche im Gegensatz zum Betain in kaltem Alkohol nicht lösen und daher beim Ausschütteln in dem Schlempebodensatz verbleiben. Die Reinausbeute an Betainhydrochlorid beträgt bei vollständiger Aufarbeitung der Mutterlaugen je nach Herkunft der Melasseschlempe 100—120 g.

Die Darstellung des freien Betains aus seinem Hydrochlorid kann geschehen durch Kochen der Lösung des Salzes in absolutem Alkohol mit frisch gefälltem Bleihydroxyd, Abfiltrieren und Eindampfen der Lösung.

Eigenschaften: Freies Betain kristallisiert aus Wasser oder wässerigem Alkohol in grossen Blättern, die 1 Mol. Kristallwasser enthalten, das bei längerem Stehen über Schwefelsäure oder beim Erhitzen auf 100° abgegeben wird. An der Luft zerfliesslich. Leicht löslich in Wasser.

Das Chlorhydrat bildet monokline Tafeln (aus Wasser) oder Prismen (aus Alkohol). Schmp. 227—228° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in kaltem, absolutem Alkohol.

Methylhydrazin,



Die Darstellung von Methylhydrazin geschieht am besten nach folgender Vorschrift von Thiele[1]):

208 g Benzalazin, in 300 ccm Benzol gelöst, werden mit 100 ccm Dimethylsulfat (etwas mehr als 1 Mol.) 5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei scheidet sich das Additionsprodukt aus Benzalazin und

[1]) Ann. **376** (1910) 244.

Dimethylsulfat unter der anfänglich homogenen Flüssigkeit als bräunliches Oel ab, das oft noch während des Erhitzens unter starkem Aufsieden des Benzols zu gelben Kristallen erstarrt. Dieses Additionsprodukt wird von Wasser sofort unter Bildung von Benzaldehyd zersetzt. Man gibt etwas Wasser zu, bläst das Benzol und den Benzaldehyd mit Dampf ab und lässt erkalten. Dann setzt man zur Ausfällung von noch vorhandenem Hydrazin 10—15 ccm Benzaldehyd zu, lässt über Nacht stehen und filtriert von etwas Harz und dem ausgeschiedenen Benzalazin ab. Methylhydrazin wird dabei höchstens spurenweise gefällt. Das Filtrat dampft man möglichst zur Trockene, zuletzt unter Zusatz von absolutem Alkohol, verreibt den Rückstand mit kaltem absoluten Alkohol, der etwas Harz und sirupöse Nebenprodukte entfernt, und wäscht schliesslich mit Alkohol und Aether. Der Rückstand ist rein weisses Methylhydrazinsulfat, $CH_3N_2H_3 \cdot H_2SO_4$, vom Schmp. ca. 142 °.

Ausbeute 110—120 g (ber. 144 g).

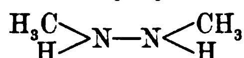
Sollte das Salz noch Hydrazinsulfat enthalten (Prüfung: allmähliche Fällung von Hydrazinkupfersulfat auf Zusatz von Kupfersulfat), so kann es durch Umkristallisieren aus Methylalkohol oder 80proz. Alkohol, die beide Hydrazinsulfat auch in der Hitze kaum lösen, leicht davon befreit werden.

Die Darstellung der wasserfreien Base aus dem Salz kann nach folgender Methode von Brüning[1]) erfolgen: Man übergiesst das Salz mit höchst konzentrierter Natronlauge, fügt dann noch gepulvertes Natriumhydroxyd im Ueberschuss hinzu und destilliert. Das noch ziemlich wasserreiche Destillat wird abermals mit gepulvertem Natriumhydroxyd versetzt, 24 Stunden damit in Berührung gelassen, worauf man das als Oel abgeschiedene Hydrazin wieder destilliert. Die so erhaltene Base ist trotz ihres konstanten Siedepunktes noch immer etwas wasserhaltig. Um das Wasser vollständig zu entfernen, wird die Substanz mit Bariumoxyd im geschlossenen Rohr 12 Stunden lang erhitzt und dann abdestilliert.

Eigenschaften: Wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, deren Geruch an Methylamin erinnert. Sie siedet unter 745 mm Druck konstant bei 87 ° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Sehr hygroskopisch; raucht an der Luft. Löst sich unter starker Wärmeentwicklung in Wasser; auch mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnis mischbar.

[1]) Ann. **253** (1889) 8.

s-Dimethylhydrazin,

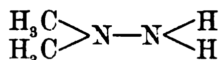


s-Dimethylhydrazin lässt sich am leichtesten nach folgender Methode von Knorr und Köhler[1]) darstellen:

Man kocht 1-Methylpyrazoljodmethylat mit starker Kalilauge. Es resultiert ein alkalisch reagierendes Destillat, welches den gesamten Stickstoff des Pyrazols in Form von Hydrazinverbindungen enthält. Man dampft das Destillat nach Zusatz von Salzsäure ein, zerlegt den Rückstand mit Alkali und fraktioniert das abgeschiedene Oel. Die über 100° siedende Fraktion besteht zum grössten Teil aus einer Verbindung, die ein ungesättigtes tertiäres Hydrazin zu sein scheint. Der unterhalb 100° siedende Anteil besteht im wesentlichen aus Dimethylhydrazin. Durch längeres Kochen über Bariumoxyd wird diese Base wasserfrei erhalten. Sie siedet konstant bei 81° unter 747 mm Druck.

Eigenschaften: Wasserhelle, leicht bewegliche, sehr hygroskopische und deshalb an der Luft rauchende Flüssigkeit. Sdp. 81° unter 747 mm Druck (Thermometer ganz im Dampf). In jedem Mengenverhältnis mischbar mit Wasser, Alkohol und Aether.

as-Dimethylhydrazin,



Die Darstellung von *as*-Dimethylhydrazin kann nach folgender, an eine Methode von E. Fischer[2]) angelehnte Vorschrift von Renouf[3]) ausgeführt werden:

30 g Dimethylnitrosamin werden in 300 g Wasser gelöst und mit 150 g Zinkstaub versetzt. Zu dieser Mischung fügt man unter häufigem Umschütteln 150 g 50proz. Essigsäure, wobei man die Temperatur zwischen 20 und 30° hält. Nach etwa 2 Stunden wird die Lösung zur Beendigung der Reaktion auf 40—50° erwärmt, und, wenn nötig, noch mit Zinkstaub und Säure versetzt, bis der Geruch des Nitrosamins verschwunden ist.

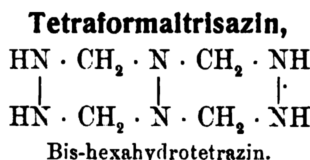
Zur Entfernung des Zinkstaubes wird sodann die durch basische Zinksalze kleisterartig verdickte Flüssigkeit bis zur Klärung mit Salzsäure versetzt und heiss koliert. Man übersättigt darauf mit Kalilauge, destilliert und dampft das Destillat nach dem Ansäuern mit Salzsäure im Vakuum bis zur Sirupdicke ein. Aus dem rohen Chlorhydrat erhält

[1]) Ber. **39** (1906) 3257.
[2]) Ann. **199** (1879) 308
[3]) Ber. **13** (1880) 2171.

man die freie Base durch vorsichtigen Zusatz von festem Aetzkali als rötlich gefärbtes Oel. Dasselbe wird auf dem Wasserbade abdestilliert und nach dem Trocknen mit Kaliumkarbonat durch fraktionierte Destillation gereinigt.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 62,5° (unter 717 mm Druck), die stark ammoniakalisch riecht. Sehr hygroskopisch; löst sich in Wasser, Alkohol und Aether.

Tetraformaltrisazin,



Bis-hexahydrotetrazin.

Tetraformaltrisazin wird nach K. A. Hofmann und Storm[1]) am besten erhalten, indem man unter Eiskühlung 50 ccm Formalin (mit ca. 35% Formaldehyd) zu 50 ccm Hydrazinhydrat langsam fliessen lässt und nach einer Stunde weitere 30 ccm Formalin unter Eiskühlung hinzufügt. Dann giesst man in eine Schale und lässt mit Papier bedeckt stehen. Nach 1—2 Tagen ist die Kristallisation sehr beträchtlich. Man saugt ab und wäscht mit Sprit aus.

Ausbeute 27 g. Zur Reinigung wird mit Wasser gelöst und mit Sprit und Aether gefällt. Auch kann man aus schwach alkalischem, heissen Wasser umkristallisieren.

Bei Luftabschluss geht die Bildung auch vor sich, jedoch langsamer. Wahrscheinlich wirkt der Luftzutritt durch den Kohlensäuregehalt günstig.

Eigenschaften: Seideglänzende, flache Nadeln, die mit 2 Mol. Kristallwasser kristallisieren. Beim Stehen über Phosphorpentoxyd verlieren sie das Wasser und werden undurchsichtig weiss. Die vakuumtrockene Substanz zeigt bei 225° beginnende Zersetzung und verschwindet, ohne zu schmelzen, unter Bildung von Dämpfen, die stark nach Blausäure riechen. Die Substanz ist mit neutraler Reaktion leicht löslich in Wasser.

o-Methylhydroxylamin-Chlorhydrat,



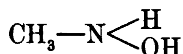
Man löst nach Lossen und Zanni[2]) Aethylbenzhydroxamsäuremethylester in wässerigem Alkohol, versetzt mit etwas Salzsäure und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade. Dann wird mit Wasser ver-

[1]) Ber. **45** (1912) 1725.
[2]) Ann. **182** (1876) 225.

dünnt, der Benzoesäureester durch Ausschütteln mit Aether entfernt und die Lösung von Methylhydroxylaminchlorhydrat auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wird aus möglichst wenig heissem Alkohol umkristallisiert.

Eigenschaften: Flache Prismen, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

n-Methylhydroxylamin,



Nach Beckmann[1]) verfährt man in folgender Weise:

Zu einer Mischung von 100 g Nitromethan, 60 g Ammoniumchlorid und 800 g Wasser werden unter beständigem Rühren mit der Turbine nach und nach 275 g Zinkstaub gefügt. Man braucht dazu 2—3 Stunden, und hat besonders darauf zu achten, dass die Temperatur zwischen 0° und 15° bleibt. Sodann wird vom Zinkschlamm abfiltriert, das Filtrat mit Salzsäure neutralisiert und auf dem Wasserbade verdampft, bis der Rückstand beim Abkühlen erstarrt. Zur Reinigung löst man in Alkohol, wobei Chlorammonium zurückbleibt, und fällt mit Aether. Die kristallinische Abscheidung hält sich nach dem Trocknen im Exsikkator unverändert.

Zur Darstellung der freien Base wird nach Brühl[2]) das Chlorhydrat in Methylalkohol gelöst und mit der berechneten Menge Natriummethylat versetzt. Man filtriert vom ausgeschiedenen Kochsalz ab und fraktioniert die Flüssigkeit im Vakuum unter Anwendung eines Brühlschen Apparates[3]), der eine kontinuierliche Destillation gestattet.

Eigenschaften: Farblose Nadeln vom Schmp. 41—42°. Lässt sich ohne Zersetzung nur einige Tage aufbewahren.

Tetramethylsilikan, $(CH_3)_4Si$.

Tetramethyl-siliko-methan.

Das Analogon des Tetramethylmethans in der Siliziumreihe erhält man nach A. Bygdén[4]) in folgender Weise:

30 g Magnesium und 500 ccm absoluter Aether werden in einen 1 Liter fassenden Kolben gebracht. Dieser wird in eine Eis-Kochsalz-Kältemischung eingebettet und mit einem Rückflusskühler verbunden, dessen oberes Ende durch ein Chlorkalziumrohr verschlossen ist. Das

[1]) Ann. **365** (1909) 205.
[2]) Ber. **26** (1893) 2514.
[3]) Ber. **26** (1893) 2510.
[4]) Ber. **44** (1911) 2642.

Magnesium wird durch Einleiten von gut getrocknetem Brommethylgas in die Grignardsche Verbindung übergeführt. Nach Beendigung der Auflösung des Metalls werden unter fortwährendem Kühlen und Schütteln 50 g Siliziumtetrachlorid, mit einem gleichen Volumen wasserfreien Aethers vermischt, tropfenweise zugesetzt. Gegen Ende dieser Operation, die etwa 1 Stunde beansprucht, entmischt sich die anfangs homogene Flüssigkeit in 2 Schichten. Die obere ist eine klare Aetherlösung, die untere eine grauschwarze, ölige Flüssigkeit, die bald zu erstarren beginnt und nach mehrstündigem Stehen in eine kompakte Kristallmasse von Chlorbrommagnesium-Aetherat übergeht. Nach zweistündigem Sieden am Rückflusskühler werden die Magnesiumsalze durch vorsichtigen Zusatz von mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser gelöst. Auch hiebei ist starke Kühlung nötig. Die ätherische Schicht wird von der klaren Salzlösung abgetrennt.

Zur Isolierung des im Aether enthaltenen Siliziumkohlenwasserstoffes benutzt man seine Unlöslichkeit in konzentrierter Schwefelsäure. Man lässt die gut abgekühlte Aetherlösung langsam in einen Kolben mit 500 ccm Schwefelsäure, der sich ebenfalls in einer Kältemischung befindet, einfliessen. Während der Aether in die Schwefelsäure übergeht, scheidet sich eine farblose, oben schwimmende Schicht ab. Durch Einsenken des Kolbens in ein Wasserbad und langsames Erwärmen wird diese sehr flüchtige Flüssigkeit unter Benutzung eines gut wirkenden Kühlers in eine eisgekühlte Vorlage, am besten einen Fraktionierkolben, überdestilliert. Um ev. mit übergegangenen Aether wegzuschaffen, schüttelt man das Destillat mit konzentrierter Schwefelsäure und reinigt es schliesslich durch fraktionierte Destillation. Die Flüssigkeit siedet zum grössten Teil zwischen 25—29°. (Ausbeute etwa 13 g.) Daraus wird Tetramethylsilikan in reinem Zustand als eine Hauptfraktion vom Sdp. 26—27° (bei 761 mm) erhalten.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit von benzinartigem Geruch. Sdp. 26,5° (korr.); spez. Gew. 0,6510 (bei 15°). Leicht entzündlich; brennt mit leuchtender Flamme unter Abscheidung von Siliziumdioxyd.

Tetraäthylsilikan, $(C_2H_5)_4Si$.

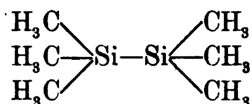
Die Verbindung wird nach Bygdén[1]) erhalten, wenn man einen grossen Ueberschuss von Aethylmagnesiumbromid mit Siliziumtetrachlorid in der für die Darstellung des Tetramethylsilikans (s. dort) beschriebenen Weise in Reaktion bringt. Das Rohprodukt wird durch Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure gereinigt (s. unter Tetramethylsilikan).

[1]) Ber. **44** (1911) 2650.

Die Ausbeute ist gut.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 153° und vom spez. Gew. 0,7802 (bei 0°). Brennt mit leuchtender Flamme unter Abscheidung von Kieselsäure.

Hexamethyl-silikoäthan,

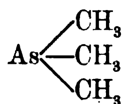


Die Darstellung von Hexamethylsilikoäthan geschieht, allerdings mit schlechter Ausbeute, nach Bygdén[1]) in folgender Weise:

20 g Hexachlorsilikoäthan (Si_2Cl_6, Kahlbaum), mit 80 ccm absolutem Aether vermischt, werden unter Schütteln und Kühlen mit Eis zu einer Lösung von 6,2 Mol. Methylmagnesiumbromid (aus 11,2 g Magnesium bereitet; s. unter Tetramethylsilikan) in 250 ccm Aether tropfenweise zugesetzt. Das Gemisch färbt sich tiefbraun, und das Magnesiumhalogenätherat setzt sich als bald erstarrendes Oel ab. Nach 2tägigem Stehen und 4stündigem Sieden werden die Magnesiumsalze durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure gelöst, worauf man die gelbliche Aetherschicht abtrennt, mit Natriumsulfat trocknet und den Aether unter Benutzung eines Dephlegmators abdestilliert. Beim Schütteln des rotbraunen Rückstandes mit konzentrierter Schwefelsäure nimmt diese unter Tiefrotfärbung und Erwärmung den grössten Teil auf. Der Rückstand (ca. 2,3 g) siedet hauptsächlich zwischen 109 und 120°. Eine nochmalige Destillation liefert als Hauptfraktion 0,9 g des Silikoäthans bei 112—114°.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, die beim Kühlen mit Eiswasser erstarrt und dann zwischen 12,5 und 14° schmilzt.

Arsentrimethyl,



Trimethylarsin.

Arsentrimethyl wird erhalten beim Destillieren von Tetramethylarsoniumjodid mit festem Aetzkali.

Eine ätherische Lösung der Verbindung wird leicht nach Hibbert[2]) in folgender Weise erhalten: Zu einer ätherischen Lösung von

[1]) Ber. **45** (1912) 709.
[2]) Ber. **39** (1906) 161.

Magnesiummethyljodid (aus 12,2 g Magnesium, 71 g Methyljodid und 200—300 ccm absolutem Aether) fügt man bei —20° eine Lösung von 50 g Arsentribromid in 100 ccm Aether langsam hinzu, wobei unter Aufsieden anfangs ein gelber Niederschlag entsteht, der aber sofort verschwindet. Im übrigen wird genau so verfahren wie bei der Darstellung von Antimontrimethyl (s. dort), jedoch nicht aus dem Oelbade, sondern direkt aus dem Wasserbade abdestilliert. Das Arsentrimethyl geht bereits mit dem Aether über.

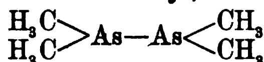
Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, welche unterhalb 100° siedet. Oxydiert sich sehr rasch an der Luft zu Trimethylarsenoxyd, $As(CH_3)_3O$. Die Dämpfe der Verbindung sind äusserst giftig.

Tetramethylarsoniumjodid, $As(CH_3)_4J$.

Zur Darstellung von Tetramethylarsoniumjodid lässt man nach Cahours und Riche[1]) Jodmethyl in einen mit Kohlensäure gefüllten Kolben tropfen, auf dessen Boden sich gepulvertes Arsennatrium befindet. Es wird dabei Wärme frei. Setzt man Jodmethyl zu, bis keine Temperaturerhöhung mehr hervorgebracht wird, und destilliert die Masse in einem Kohlensäurestrom, so geht unverändertes Jodmethyl, eine geringe Menge einer schweren Flüssigkeit und eine weisse kristallinische Masse über. Letztere, das Hauptprodukt, stellt Tetramethylarsoniumjodid dar.

Eigenschaften: Glänzende Tafeln. Wird von wässeriger Kalilauge nicht angegriffen.

Kakodyl,



Nach einer Methode von Bunsen[2]) erhitzt man Kaliumazetat mit Arsentrioxyd, führt das Destillat, welches im wesentlichen aus Kakodyloxyd neben wenig Kakodyl besteht, durch Quecksilberoxyd in Kakodylsäure, $(CH_3)_2AsO \cdot OH$ über, behandelt letztere mit konzentrierter Salzsäure und erhält Kakodylchlorid, $(CH_3)_2AsCl$. Aus diesem wird durch Behandeln mit Zink in einer Kohlensäureatmosphäre bei 100° Kakodyl erhalten.

Nach Baeyer[3]) wird diese Methode Bunsens in folgender Weise ausgeführt: Man mischt Kaliumazetat und Arsentrioxyd zu gleichen Teilen und erhitzt etwa 3 kg des Gemisches in einer Glas-

[1]) Ann. **92** (1854) 361.
[2]) Ann. **37** (1841) 1; **42** (14); **46** (1).
[3]) Ann. **107** (1858) 261.

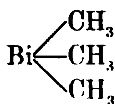
kleinen Kolben, welche mit einer als Vorlage dienenden Retorte, in der etwas gepulvertes Antimonkalium sich befindet, verbunden sind und durch die ein Kohlensäurestrom geleitet wird, erhitzt. Das dabei übergehende Antimontrimethyl wird schliesslich in Vorlagen destilliert, welche mit Kohlensäure gefüllt sind.

2. Eine ätherische Lösung der Verbindung lässt sich leicht nach Hibbert[1]) in folgender Weise darstellen: In eine ätherische Lösung von Methylmagnesiumjodid (aus 6,1 g Magnesium, 35,5 g Jodmethyl und 200—300 ccm absolutem Aether) lässt man in einer Eis-Kochsalz-Kältemischung eine Lösung von 18,9 g Antimontrichlorid in 80 bis 100 ccm Aether langsam eintropfen, wobei eine heftige Reaktion stattfindet. Zuerst fällt ein gelber Niederschlag aus, der sich aber sofort wieder auflöst. Nach Zusatz der ganzen Menge Antimontrichlorid hat sich die Lösung in 2 Schichten geteilt, eine obere, ätherische, und eine untere, sehr dicke, ölige, die nach kurzer Zeit erstarrt. Der Kolbeninhalt wird aus einem Oelbade im Kohlensäurestrom sofort destilliert. Hiebei geht der grösste Teil des Antimontrimethyls mit dem Aether über; doch wird die Destillation fortgesetzt, bis die Temperatur im Oelbade 170° zeigt. (Oberhalb dieser Temperatur destillieren Nebenprodukte über.)

Ausbeute 60—70% der Theorie.

Eigenschaften: Wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von zwiebelartigem Geruch, welche bei 80,6° siedet und bei 15° das spez. Gew. 1,523 besitzt. Nur wenig löslich in Wasser und in wässerigem Alkohol, mischbar mit absolutem Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Oxydiert sich leicht an der Luft; aber nur bei grösseren Mengen tritt dabei Entflammung ein.

Wismuttrimethyl,



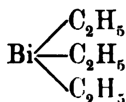
Nach Marquardt[2]) gestaltet sich die Darstellung von Wismuttrimethyl folgendermassen: In einem mit Kohlensäure gefüllten Scheidetrichter, welcher mit dreifach durchbohrtem Kautschukstopfen verschlossen ist, lässt man langsam durch einen Tropftrichter eine Lösung von wasserfreiem Wismutbromid (2 Mol.) in absolutem Aether zu einer ätherischen Lösung von Zinkmethyl (3 Mol.) fliessen. Die Flüssigkeit erwärmt sich dabei allmählich, doch ist die Reaktion nicht so heftig, dass Kühlung des Kolbens notwendig wäre. Nach Be-

[1]) Ber. **39** (1906) 160.
[2]) Ber. **20** (1887) 1516.

endigung der Umsetzung destilliert man den Aether im Kohlensäurestrom ab und zersetzt die zurückbleibende ölige Doppelverbindung von Wismuttrimethyl und Zinkbromid in einer Wasserstoffatmosphäre durch einen Ueberschuss von Natronlauge, worauf sich das Wismutalkyl am Boden des Gefässes als bewegliches, schweres Oel abscheidet. Es wird von der überstehenden wässerigen Flüssigkeit getrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und in einem indifferenten Gasstrom destilliert.

Eigenschaften: Wasserhelle, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von sehr unangenehmem, die Schleimhärte stark reizenden Geruch vom spez. Gew. 2,30 (bei 18°). Raucht an der Luft, entzündet sich jedoch nicht, oxydiert sich aber bei Luftzutritt rasch. Siedet im indifferenten Gasstrom unzersetzt bei 110°, explodiert jedoch heftig beim Erhitzen an der Luft. Leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig und Petroläther. Unlöslich in Wasser; zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser und beim Aufbewahren unter demselben.

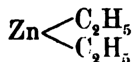
Wismuttriäthyl,



Die Darstellung von Wismuttriäthyl erfolgt unter Anwendung von Zinkäthyl nach Marquardt[1]) ganz analog derjenigen von Wismuttrimethyl, liefert aber bessere Ausbeuten. Die Destillation muss im Vakuum ausgeführt werden.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, die an der Luft stark raucht und sich sehr leicht entzündet, besonders wenn man einen Tropfen auf Papier bringt. Lässt sich nicht unverändert bei gewöhnlichem Druck destillieren, wohl aber im Vakuum. Sdp. 107° bei 79 mm Druck. Leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig, Petroläther.

Zinkäthyl,



Die Darstellung von Zinkäthyl erfolgt nach einer etwas modifizierten Vorschrift von Simonowitsch[2]) in folgender Weise:

Man bedient sich der in Figur 14 wiedergegebenen Apparatur. Der Kolben *A* fasst etwa $^1/_2$ Liter. Er ist mittels eines gut schliessenden Gummistopfens verschlossen, der doppelt durchbohrt ist und in der

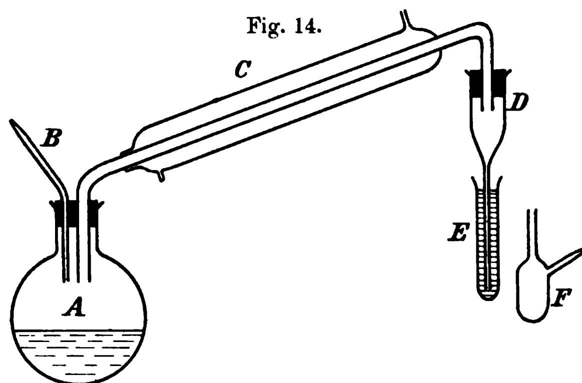
[1]) Ber. **20** (1887) 1519.

[2]) J. phys.-chem. Ges. **31**, 38; C.-B. 1899. I. 1066.

einen Bohrung den Kühler *C*, in der anderen ein dünnes Glasrohr *B* trägt, welches oben zu einer kurzen Kapillare ausgezogen ist. Am anderen Ende ist der Kühler verbunden mit einem Vorstoss *D*, der in einen kleinen, mit Quecksilber gefüllten Zylinder *E* getaucht werden kann.

Man beschickt Kolben *A* mit 200 g trockenem Jodäthyl und 200 g Zinkstaub, der vorher gut durch Säure gereinigt und im Kohlensäurestrom bei 160—180° getrocknet wurde. Dann gibt man noch so viel trockene Zinkspäne zu, dass sie über das Niveau der Flüssigkeit hervorragen. Nun setzt man an die Glasröhre *B* einen trockenen, luftfreien Kohlensäure- oder Stickstoffstrom an und verdrängt die Luft vollständig aus dem Apparat. Ist das geschehen, so taucht man das Ende des Ansatzes *D* unter das Quecksilber und schmilzt die Kapillare von *B* rasch zu.

Fig. 14.

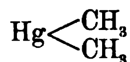


Der Kolben *A* wird nun in einem Wasserbade von 80° erwärmt. Allmählich steigert man die Temperatur auf 96°, wobei man *D* etwa 20 cm tief unter das Niveau des Quecksilbers bringt. Wenn sich im Kühler keine Tropfen von Jodäthyl mehr kondensieren, was nach $1^1/_2$—2 Stunden der Fall ist, hat die Umsetzung ihr Ende erreicht. Man schneidet nun die zugeschmolzene Kapillare von *B* wieder auf, entfernt *E*, bringt an die Stelle des letzteren das zylindrische Gefäss *F*, welches einen seitlichen, zur Kapillare ausgezogenen Ansatz besitzt, und lässt einen langsamen Kohlensäure- oder Stickstoffstrom durch den Apparat streichen. Dann kippt man den Kolben etwas, so dass der Kühler nach abwärts gerichtet ist und destilliert das vorhandene Zinkäthyl in die Vorlage *F* hinüber. Ist dies geschehen, so setzt man den Kohlensäurestrom am seitlichen Ansatz von *F* an, schmilzt den oberen Ansatz von *F* und schliesslich auch die Kapillare des seitlichen Ansatzes zu.

Ausbeute ca. 92% der Theorie.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 118° und vom spez. Gew. 1,182. Entzündet sich ziemlich leicht an der Luft, an der es dicke weisse Nebel gibt. Zersetzt sich mit Wasser unter stürmischer Entwicklung von Aethan. Löst sich in Aether.

Quecksilberdimethyl,



Frankland und Duppa[1]) geben folgende Vorschrift:

10 Gewichtsteile Jodmethyl und 1 Teil Essigester werden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit Natriumamalgam behandelt, wobei man den Kolben zur Beförderung der Reaktion schüttelt und zur Mässigung zeitweise in kaltes Wasser taucht. Das Ende der Reaktion wird daran erkannt, dass die Temperatur sinkt und dass sich beim Kochen einiger Tropfen der klaren Flüssigkeit, welche im Kolben bleibt, mit Salpetersäure nur noch Spuren von Jod ausscheiden.

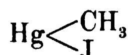
Wenn die Menge des gebildeten Jodnatriums so beträchtlich geworden ist, dass sie die ätherartige Flüssigkeit teigig macht und auf diese Weise eine hinreichend innige Berührung mit dem Amalgam verhindert, so ist es ratsam, den Kolben in ein Wasserbad zu setzen und den flüchtigeren Teil seines Inhaltes abzudestillieren, um denselben wieder auf frisches Natriumamalgam einwirken zu lassen. Nimmt man diese Destillation erst dann vor, wenn das Produkt entschieden dick und teigig geworden ist, so wird es nicht nötig sein, sie zu wiederholen, da dann das Destillat bis zur Beendigung der Einwirkung genügend dünnflüssig bleibt.

Nach Beendigung der Operation mischt man die in dem Kolben zurückbleibende Substanz mit Wasser und destilliert aus einem Oelbade, dessen Temperatur nicht über 110° gesteigert werden braucht. Das Destillat wird, nach Abtrennung von dem begleitenden Wasser, zuerst zur Beseitigung von Essigester mit alkoholischer Kalilauge geschüttelt und dann mit Wasser gut gewaschen. Nach dem Trocknen wird es rektifiziert.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 93—96° und vom spez. Gew. 3,069. Fast unlöslich in Wasser; löslich in Alkohol.

[1]) Ann. **130** (1864) 105.

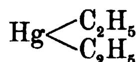
Quecksilbermethyljodid,



Man behandelt nach Frankland und Duppa[1]) eine alkoholische Lösung von Quecksilbermethyl so lange mit Jod, als die durch dasselbe hervorgebrachte Färbung in der Flüssigkeit wieder verschwindet. Der entstandene Kristallbrei wird abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus heissem Methylalkohol umkristallisiert. Die erhaltenen Kristalle werden abgepresst und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

Eigenschaften: Perlmutterglänzende dünne Tafeln vom Schmp. 129°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Chloroform.

Quecksilberdiäthyl,

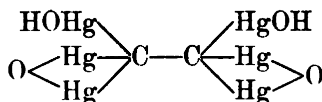


Die Darstellung von Quecksilberdiäthyl erfolgt nach Frankland und Duppa[2]) ganz analog derjenigen von Quecksilberdimethyl unter Anwendung eines Gemisches von 10 Gewichtsteilen Jodäthyl und 1 Gewichtsteil Essigester. Da das Reaktionsprodukt teigig wird, ist auch in diesem Fall ein Abdestillieren des noch nicht in Reaktion getretenen Teiles und gesonderte Weiterbehandlung des Destillates mit Natriumamalgam nötig.

Das Produkt wird mit Wasser gemischt, wobei das Quecksilberdiäthyl als ätherartige Flüssigkeit sich abtrennt. Man behandelt mit alkoholischer Kalilauge, wäscht mit Wasser, trocknet mit Chlorkalzium und rektifiziert.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 159°.

Aethan-oxyhexamerkabid,



Nach K. A. Hofmann[3]) werden 100 g gelbes Quecksilberoxyd und 20 g Aetzkali mit 200 g Alkohol (94proz.) am Rückflusskühler 36 Stunden lang im gelinden Sieden erhalten. Dann wird der graugelbe Rückstand mit Wasser und verdünnter Alkalilauge gewaschen, hierauf

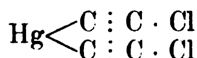
[1]) Ann. **130** (1864) 106.
[2]) Ann. **130** (1864) 109.
[3]) Ber. **31** (1898) 1904; **33** (1900) 1330.

mit 20proz. warmer Salpetersäure das beigemengte metallische Quecksilber und die als Zwischenprodukt auftretende Trimerkuriessigsäure in Lösung gebracht. Es hinterbleibt das Nitrat von der Formel $C_2Hg_6O_2(NO_3)_2$. Ist dieses von beigemengten harzigen Stoffen noch bräunlich gefärbt, so extrahiert man nochmals mit warmer 10proz. Natronlauge, dann wieder mit 20proz. Salpetersäure, bis das Nitrat rein weiss und die Base rein gelb erscheinen.

Ausbeute 56—58 g reine Base.

Eigenschaften: Zitronengelbes Pulver, das gegen Stoss und Schlag wenig empfindlich ist, dagegen beim Erhitzen auf etwa 230° äusserst heftig explodiert. Unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

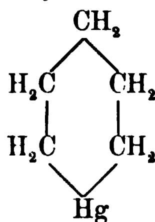
Merkuri-monochlorazetylid,



Die Darstellung von Merkurichlorazetylid geschieht nach K. A. Hofmann und Kirmreuther[1]) in folgender Weise: Man schüttelt Dichloräthylen mit einer Lösung von 50 g Quecksilberzyanid und 23 g Aetzkali in 200 ccm Wasser so lange, bis der weisse, zähe Niederschlag nicht mehr zunimmt. Man wäscht das Reaktionsprodukt mit Wasser, trocknet es und extrahiert es im Soxhletapparat mit heissem Chloroform. Aus der Chloroformlösung scheidet sich die Quecksilberverbindung kristallisiert aus.

Eigenschaften: Dünne, stark doppelbrechende Tafeln von quadratischem Umriss. Verpufft bei 195°. Entwickelt mit Zyankaliumlösung selbstentzündliches Monochlorazetylen.

Quecksilberzyklopentamethylen,



Quecksilberzyklopentamethylen kann nach Hilpert und Grüttner[2]) in folgender Weise erhalten werden:

30 g 1,5-Dibrompropan, 100 g Benzol, 3 g Essigester und 900 g 1proz. Natriumamalgam (150% der berechneten Menge) werden in einer

[1]) Ber. 42 (1909) 4234.

[2]) Ber. 47 (1914) 189.

Druckflasche 20 Stunden bei 75° geschüttelt. Beim Oeffnen der erkalteten Flasche ist kein Druck wahrzunehmen. Die durch ausgeschiedenes Natriumbromid dickflüssige Benzollösung wird in einem Scheidetrichter mit 200 g kaltem Wasser dekantiert, das zurückbleibende Amalgam einmal mit 50 g Benzol, dann mit 50 g Benzol und 50 g Wasser durchgeschüttelt, worauf man die Lösungen sämtlich im Scheidetrichter vereinigt. Die durch kräftiges Durchschütteln im Scheidetrichter vom Bromnatrium befreite Benzollösung wird filtriert, über Chlorkalzium getrocknet, das Benzol erst auf dem Wasserbade, zuletzt im Vakuum bei 60° verjagt und das zurückbleibende Oel zur Entfernung quecksilberfreier Produkte mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols zweimal ausgeschüttelt. Das schwach gelbliche Oel wird abgetrennt, 3 Stunden im Vakuum bei 65° erhalten und über Nacht im Vakuum über Phosphorpentoxyd in den Eisschrank gestellt. Hier erstarrt es zu einer wachsähnlichen, reichlichen mit Kristallen durchsetzten Masse.

Gesamtausbeute 23 g.

Die Masse wird in 4 Portionen mit je 5 g Petroläther angerieben, wobei die öligen und gefärbten Bestandteile sogleich in Lösung gehen und ein schwach gelbliches feines Pulver zurückbleibt. Dieses wird abgesaugt, auf der Nutsche mit Petroläther und absolutem Aether gewaschen, dann im Kölbchen mit 40 g absolutem Aether sehr gründlich durchgeschüttelt, abgesaugt und auf Ton im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Ausbeute 6,5 g. Die Substanz stellt polymeres Quecksilberzyklopentamethylen dar; über die weitere Verarbeitung siehe unten.

Die vereinigten ätherischen und petrolätherischen Auszüge scheiden beim freiwilligen Verdunsten neben erheblichen Mengen gefärbten Oeles einen weissen, grob kristallinischen Körper aus, der vom Oel befreit, mit wenig Petroläther angerieben, abgesaugt und auf Ton im Vakuum über Phosphorpentoxyd neben einer Schale Paraffin getrocknet wird. Ausbeute 2,5 g. Zur Reinigung kristallisiert man aus einem Gemisch von gleichen Teilen Benzol und Ligroin (Sdp. 80°) um, wäscht zweimal mit sehr wenig eiskaltem, absolutem Aether und trocknet im Vakuum über Pentoxyd bei 65°. Die Substanz ist dann reines Quecksilberzyklopentamethylen.

Die polymere Substanz (s. oben) kann in folgender Weise gereinigt werden: Man löst in der 5fachen Menge Benzol bei 35°, filtriert, überschichtet mit dem doppelten Volumen Aether von 35° und stellt in Eis. Etwa verdunsteter Aether wird ersetzt. Nach einigen Stunden hat sich die Hauptmenge der Substanz als feines, fast weisses Pulver

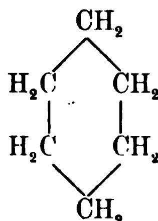
abgeschieden, das abgesaugt, zweimal mit absolutem Aether gewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet wird.

Ausbeute 5 g.

Eigenschaften: Quecksilberzyklopentamethylen bildet harte, schneeweisse Kristalle (Rhomboeder oder Domen des rhombischen Systems) vom Schmp. 120°. Leicht löslich in kaltem Aether, Petroläther und Benzol; schwer löslich in Wasser. Alkohol verwandelt in eine Schmiere, ohne erheblich zu lösen.

Die polymere Substanz bildet glasklare Kügelchen. Schmp. 41°. Bei 124° schäumt die Schmelze plötzlich auf. Nahezu unlöslich in kaltem Aether und Petroläther, leicht löslich in Chloroform und Benzol. Absoluter Alkohol verwandelt in eine Schmiere, ohne merklich zu lösen.

Hexahydrobenzol,



Zyklohexamethylen, Zyklohexan.

Hexahydrobenzol wird durch katalytische Reduktion von Benzol mit Wasserstoff nach der Sabatierschen Methode erhalten. Henle[1]) gibt folgende Ausführungsform des Verfahrens an:

Das als Katalysator dienende Nickel wird folgendermassen erhalten: Man zerschlägt einen Tonteller in erbsengrosse Stückchen, siebt dieselben vom Staub ab, überdeckt sie in einer flachen Schale mit konzentrierter Nickelnitratlösung und dampft unter zeitweiligem Rühren auf dem Wasserbade zur Trockene. Die Tonsplitter müssen intensiv gefärbt sein (feucht grün, trocken gelbbraun). Zuletzt erhitzt man in einem Nickeltiegel gelinde über freier Flamme, bis keine Stickoxyde mehr entweichen.

Die so präparierten Stückchen füllt man in ein 1 m langes, schwer schmelzbares Rohr von ca. 2 cm Durchmesser und klemmt sie etwa 10 cm von jedem Ende durch Marmorsplitter fest.

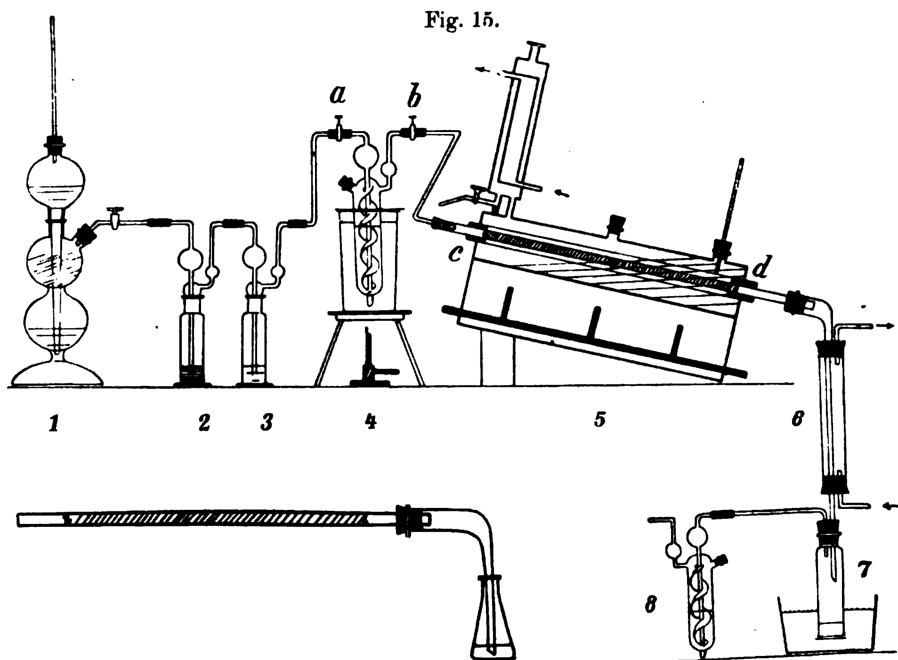
Man verdrängt erst die Luft vollständig durch reinen Wasserstoff (s. unten) und erhitzt dann im lebhaften Wasserstoffstrom in einem schräg gestellten Verbrennungsofen oder, weit besser, im elektrischen

[1]) Henle, Anleitung f. d. org. präp. Praktikum. Leipzig 1909. Akad. Verlagsgesellschaft.

Widerstandsofen mehrere Stunden auf 500° (Stickstoffthermometer!), bis sich im Vorstoss kein Wasser mehr kondensiert. Das graue Nickeloxyd ist dann zu tiefschwarzem Nickel reduziert. Ein Flüssigkeitsverschluss mit konzentrierter Schwefelsäure (s. Figur) verhindert die Diffusion. Man lässt im Wasserstoffstrom erkalten. Nur frisch reduziertes und dann vor Luft geschütztes Nickel ist wirksam.

Für die Reduktion dient der abgebildete Apparat. Der im Kippschen Apparat aus Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelte

Fig. 15.



Aus Henle, Anleitung.

Wasserstoff passiert erst konzentrierte Kaliumpermanganatlösung (2), dann konzentrierte Schwefelsäure (3), hierauf Benzol (50 g), am besten in einer Spiralwaschflasche (4). Ein Becherglas dient als Wasserbad. *a* und *b* sind Klemmschrauben. Das Rohr mit der Nickelfüllung liegt in einem schräg gestellten Ofen (5), am besten in einem Volhardschen Petroleumofen[1]), der auf 195° eingestellt ist. *c* und *d* sind Korkringe. Das Reduktionsrohr mündet in einen absteigenden kleinen Wasserkühler (6) — in der Skizze aus einem verlängerten Vorstoss, einem weiten Glasrohr und zwei doppelt durchbohrten Stopfen zusammengesetzt. Das Kühlrohr endigt wenige Zentimeter unter dem Stopfen der halb in Eiswasser getauchten Vorlage (7). Die vom Wasserstoff mit-

[1]) Ann. **284** (1895) 235.

gerissenen Dämpfe werden durch eisgekühlten Alkohol in einer Spiralwaschflasche (8) absorbiert.

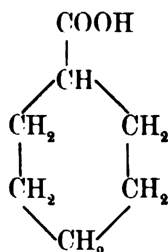
Der Wasserstoffstrom soll während der Operation lebhaft, aber nicht zu heftig sein, so dass man die Blasen noch zählen kann. Nachdem alle Luft verdrängt ist, erhitzt man den schon vorher auf 195° eingestellten Ofen und erwärmt das Benzol auf 30°. Nach 6—8 Stunden haben sich 30—40 g Hexahydrobenzol in den Vorlagen angesammelt, und zwar 90—95% vom Gewicht des verdunsteten Benzols. Sollten sich die Glasröhren durch Kristalle von Hexahydrobenzol verstopfen, so stellt man die Gefässe vorübergehend in lauwarmes Wasser statt in Eis.

Aus der alkoholischen Lösung lassen sich einige Gramm Hexahydrobenzol mit Wasser fällen. Man trennt im Scheidetrichter, fügt die Hauptmenge aus der ersten Vorlage zu und schüttelt mit etwa dem gleichen Volumen rauchender Schwefelsäure von ca. 10—14% Anhydridgehalt einige Stunden auf der Schüttelmaschine zur Entfernung etwa beigemengten Benzols. Dann giesst man in viel Wasser, hebt das Hexahydrobenzol im Scheidetrichter ab, trocknet mit geschmolzenem Chlorkalzium und destilliert ab. Sdp. 81°. Völlig reines Hexahydrobenzol erstarrt beim Eintauchen in Eiswasser.

Ausbeute 70—80% des verbrauchten Benzols.

Eigenschaften: Farblose, nach Chloroform und Rosenöl riechende Flüssigkeit vom Sdp. 81°. Erstarrt bei Kühlung mit Eis und schmilzt dann bei 6,5°. Spez. Gew. 0,7808 bei 18,7°. Unlöslich in Wasser, mischbar mit den meisten organischen Lösungsmitteln.

Hexahydrobenzoesäure,



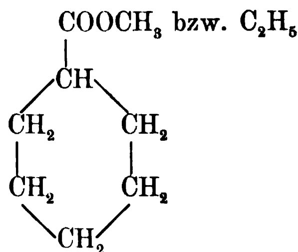
Zyklohexankarbonsäure.

Hexahydrobenzoesäure erhält man am reinsten durch Verseifen von dem nach Sabatier[1]) dargestellten Hexahydrobenzoesäuremethylester oder -äthylester (s. dort).

Eigenschaften: Unangenehm wie Buttersäure riechende Kristalle vom Schmp. 31°. Sdp. 232°. Zerfliesslich an feuchter Luft. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Benzin.

[1]) Compt. rend. **154** (1912) 922.

Hexahydrobenzoesäuremethylester und -äthylester,

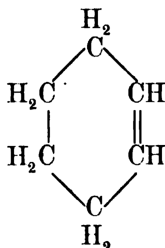


Die beiden Ester werden nach Sabatier und Murat[1]) erhalten durch Reduktion der entsprechenden Benzoesäureester mittels Wasserstoff unter Anwendung von Nickel als Katalysator.

Man bedient sich der für die Darstellung des Hexahydrobenzols (s. dort) angegebenen Apparatur, bringt aber das Wasser im Becherglas, durch welches die zu reduzierenden Flüssigkeiten erwärmt und vergast werden, zum Sieden. Die Temperatur des Nickels muss genau auf 180° gehalten werden, da bei höherer Temperatur das Nickel bald wirkungslos wird. Das Kondensat wird durch Rektifizieren gereinigt.

Eigenschaften: Der Methylester ist eine bei 183°, der Aethylester bei 196° siedende Flüssigkeit.

Tetrahydrobenzol,



Zyklohexen; Naphtylen.

Tetrahydrobenzol wird nach Markownikoff[2]) aus Chlorzyklohexan durch Einwirkung von alkoholischem Kali erhalten. Man mischt das Chlorid mit überschüssiger heissgesättigter alkoholischer Kalilauge, wobei sofort Reaktion eintritt. Nach 3stündigem Kochen am Rückflusskühler auf dem Wasserbade wird der Alkohol abdestilliert, bis das Destillat mit Wasser keine Fällung mehr gibt. Nun wird das Uebergegangene mit Wasser versetzt, der ausgeschiedene Kohlenwasserstoff nochmals mit einer kleinen Menge Wasser durchgewaschen, mit

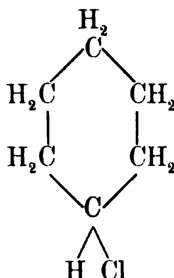
[1]) Compt. rend. **154** (1912) 922.

[2]) Ann. **302** (1898) 27.

Chlorkalzium getrocknet, mit Natriumpulver gekocht und destilliert. Das Tetrahydrobenzol geht bei 82—84 ° über.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 82—84 ° und dem spez. Gew. 0,7995 bei 20 °.

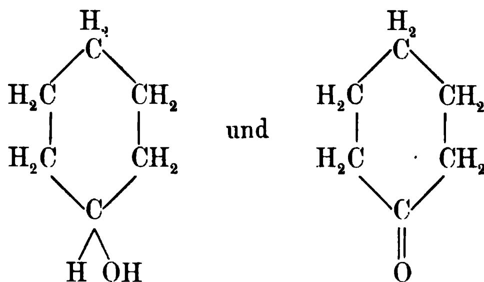
Chlor-zyklohexan,



Man leitet nach Sabatier und Mailhe [1]) unter Kühlung auf 0 ° in Hexahydrobenzol etwas mehr als die berechnete Menge Chlor, wobei anfangs eine sehr energische Reaktion eintritt. Das Chlorierungsprodukt, welches neben dem Monochlorid noch unverändertes Hexahydrobenzol und ausserdem höher chlorierte Kohlenwasserstoffe enthält, wird fraktioniert destilliert, wobei das Chlorzyklohexan unter 749 mm Druck bei 141,6—142,6 ° übergeht.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, welche unter 749 mm Druck siedet und bei 0 ° das spez. Gew. 1,0161 besitzt.

Zyklohexanol und Zyklohexanon,



Zur Darstellung von Zyklohexanol und Zyklohexanon reduziert man Phenol katalytisch nach dem Verfahren von Sabatier und Senderens (s. unter Hexahydrobenzol).

Wenn man eine Mischung von Phenoldampf und Wasserstoff über das poröse Nickel, das auf 215—230 ° erhitzt ist, leitet, so erhält man nach den genannten Autoren [1]) ein Gemisch von Zyklohexanol und

[1]) Compt. rend. **137** (1903) 240.

Zyklohexanon, welch letzteres durch den dehydrierenden Einfluss des Nickels entsteht. Ausserdem enthält die kondensierte Flüssigkeit noch geringe Mengen Phenol, welches sich der Umwandlung entzogen hat. Durch Destillation, bei welcher man den zwischen 155 und 165° übergehenden Teil auffängt, wird zunächst das Phenol entfernt.

Je nachdem man nun Zyklohexanol oder Zyklohexanon zu erhalten wünscht, unterwirft man die Flüssigkeit einer verschiedenen Behandlung.

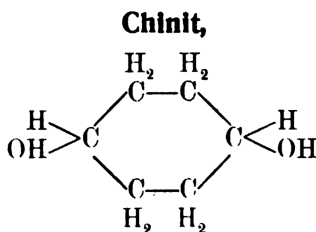
Um Zyklohexanol zu erhalten, leitet man ein Gemisch der Dämpfe der Flüssigkeit mit überschüssigem Wasserstoff über reduziertes Nickel, das auf 140—150° gehalten wird. Unter diesen Umständen verwandelt sich das Keton, ohne irgend welche Nebenprodukte zu bilden, in den Alkohol. Das erhaltene Kondensat ist fast reines Zyklohexanol, das in kaltem Wasser fest wird und leicht durch Kristallisation gereinigt werden kann.

Zur Darstellung von Zyklohexanon lässt man die Dämpfe des Flüssigkeitsgemisches, ohne sie mit Wasserstoff zu mischen, über reduziertes Kupfer streichen, das auf 330° erhitzt ist. Das Keton wird dabei nicht verändert, während der Alkohol unter Entwicklung von Wasserstoff sich in Keton verwandelt. Man erhält so ein nahezu reines Zyklohexanon, das, um ganz rein zu werden, nur ein einziges Mal rektifiziert zu werden braucht.

Eigenschaften: Zyklohexanol kristallisiert in farblosen Nadeln, die bei 16—17° schmelzen, und siedet bei 160—161°. Es riecht nach Fuselöl. Es löst sich in 28 Vol. Wasser von gewöhnlicher Temperatur.

Zyklohexanon ist eine farblose Flüssigkeit, welche wie Azeton und schwach wie Kampfer riecht. Es siedet bei 155,5° (korr.). In Wasser ist es leicht löslich.

Chinit,



Zyklohexandiol.

Die Darstellung von Chinit aus Hydrochinon gelingt leicht nach dem Verfahren von Sabatier und Senderens[1].

Man bringt in einem Nickelschiffchen Hydrochinon in eine Röhre mit reduziertem Nickel (s. unter Hexahydrobenzol), leitet einen leb-

[1]) Compt. rend. 146 (1908) 1194.

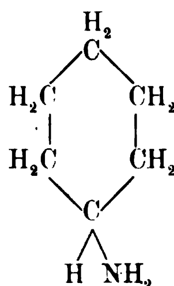
haften Wasserstoffstrom durch dieselbe und erhitzt auf ungefähr 130°. Das Kondensat, welches die Röhre passiert hat, bildet eine kristallinische Kruste von reinem cis-Chinit (Schmp. 102°).

Erhitzt man unter sonst gleichen Verhältnissen das Nickel auf 160—170°, so erhält man eine Flüssigkeit, welche beim Kühlen eine kleine Menge von trans-Chinit kristallisiert ausscheidet. Die Mutterlauge ist ein Gemisch von Zyklohexanol, Phenol, cis-Chinit und anderem.

Eigenschaften: cis-Chinit ist kristallinisch und schmilzt bei 102°. Es siedet unzersetzt und ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Aether und Chloroform.

trans-Chinit schmilzt bei 139°. Sonst gleicht es der cis-Form.

Zyklohexylamin,



Amino-zyklohexan.

I. Darstellung aus Anilin mittels Nickel.

Die einfachste Methode der Darstellung von Zyklohexylamin ist die, Anilin nach der Methode von Sabatier und Senderens zu reduzieren [1]).

Man leitet Anilindämpfe zusammen mit überschüssigem Wasserstoff über reduziertes Nickel, welches auf 190° erhitzt ist (über die Apparatur siehe unter Hexahydrobenzol). Unter gleichzeitiger Entwicklung von Ammoniak findet Reduktion statt. Das flüssige Kondensat besteht (neben ein wenig Anilin, Sdp. 184°) aus Zyklohexylamin (Sdp. 134°), Dizyklohexylamin (250°) und Zyklohexylanilin (275°). Durch fraktionierte Destillation im Vakuum lässt sich das bei weitem am niedrigsten siedende Zyklohexylamin ohne Schwierigkeit isolieren.

II. Darstellung aus Anilin mittels einer kolloiden Platinlösung.

Nach Skita [2]) wird Anilin mittels einer kolloiden Platinlösung auf folgende Weise zum Zyklohexylamin reduziert:

30 ccm einer 10proz. Lösung von H_2PtCl_6 und 75 ccm einer

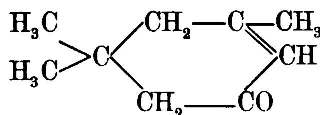
[1]) Compt. rend. **138** (1904) 457.
[2]) Ber. **52** (1919) 1525.

2proz. Lösung von Gummi arabicum werden mit 15 ccm einer kolloiden Platinlösung geimpft, die durch Reduktion von kolloidem Platinhydroxydul hergestellt wird; diese Impflösung soll im Kubikzentimeter 0,003 g Platin enthalten. Nach $^1/_2$stündigem Schütteln mit Wasserstoff unter 1 Atm. Druck bildet sich die kolloide Platinlösung, enthaltend 1,5 g Platin. Einstweilen wird eine Lösung bereitet, bestehend aus 0,09 Mol. (= 8,37 g) Anilin (Anilin puriss., Merck-Darmstadt), 110 ccm Eisessig und 10 ccm Salzsäure (36%), und diese zur kolloiden Platinlösung hinzugefügt. In einer evakuierten Absorptionsflasche bei einer Temperatur von 21° unter 3 Atm. Ueberdruck mit Wasserstoff geschüttelt, wird die theoretisch erforderliche Menge Wasserstoff (6,68 Liter) in $2^1/_2$ Stunden absorbiert. Der grösste Teil des Eisessigs wird dann im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Natronlauge alkalisch gemacht, die basisch riechende Flüssigkeit mit Wasserdampf übergetrieben, diese mit Aether aufgenommen und nach dem Trocknen und Verdampfen des Aethers destilliert. Es wurden so 8 g Zyklohexylamin, welches bei 12 mm Druck bei 32°, bei gewöhnlichem Druck bei 135° siedet, erhalten.

Ausbeute 97% der Theorie. Bei nicht Einhalten der angegebenen Arbeitsbedingungen entsteht daneben auch Dizyklohexylamin.

Eigenschaften: Farblose, schwach ammoniakalisch, wie Coniin riechende Flüssigkeit, welche unter Atmosphärendruck bei 134° (korr.) siedet. Spez. Gew. 0,87 bei 0°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Zieht an der Luft begierig Kohlensäure an unter Bildung eines gut kristallisierten, sehr leicht löslichen Karbonates.

Isophoron,



Man trägt nach Freund und Speyer[1]) in 1 kg trockenes Azeton (Sdp. 56—58°) unter Kühlung langsam 150 g fein gepulvertes Natriumamid ein. Die Kondensation erfolgt unter heftiger Ammoniakentwicklung augenblicklich. Das Reaktionsprodukt, das sich an der Oberfläche braun färbt, wird mit Eis zersetzt, und die abgehobene Oelschicht nach dem Auswaschen mit wenig Wasser mit Dampf destilliert. Dabei geht zuerst Azeton (750 g) über, welches gesondert aufgefangen wird; dann folgt ein gelbes, stark lichtbrechendes, nach Pfefferminz riechendes Oel, welches sich nicht mit Wasser mischt. Im Kolben bleibt eine erhebliche Menge nicht flüchtigen Oeles zurück.

[1]) Ber. **35** (1902) 2322.

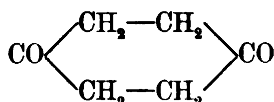
Das überdestillierte Oel wird im Vakuum fraktioniert. Bei Versuchen von Freund und Speyer wurden beim Destillieren unter 16 mm Druck folgende Fraktionen erhalten:

bei 30—90°	21 g	Ausbeute
„ 90—115°	55 g	„
„ 115—130°	13 g	„
über 130°	22 g	„
Rest	9 g	„

Aus der Hauptfraktion (90—115°) erhält man nach einige Male wiederholtem Destillieren ein konstant bei 110° (unter 16 mm Druck) siedendes Oel, welches Isophoron darstellt.

Eigenschaften: Oelige Flüssigkeit; in Wasser fast unlöslich. Sdp. 110° bei 16 mm Druck. Liefert ein bei 68° schmelzendes Hydrazon.

p-Diketohexamethylen,



1,4 Zyklohexadion; Chinontetrahydrür.

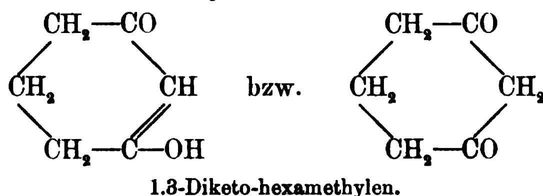
Zur Darstellung von Diketohexamethylen wird nach Baeyer[1]) folgendermassen verfahren:

Je 100 g Succinylobernsteinsäureester werden behufs feiner Verteilung in 420 ccm konzentrierter Schwefelsäure unter Abkühlen gelöst und auf 1450 g zerstossenes Eis gegossen. Nach Zusatz von 40 ccm Alkohol wird diese Masse in einem bis zur Hälfte gefüllten und schräg gestellten Rundkolben am Rückflusskühler so lange gekocht, bis alles unter Kohlensäureentwicklung gelöst ist, wozu etwa 16 Stunden erforderlich sind. Nach dem Abdestillieren des Alkohols neutralisiert man in der Kälte annähernd mit kalzinierter Soda unter sorgfältiger Vermeidung eines Ueberschusses, der sich durch Braunfärbung zu erkennen gibt und durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure sofort entfernt werden muss. Das so gebildete Glaubersalz lässt man ausfrieren, trennt durch Filtration und gutes Auswaschen und sättigt das Filtrat vollständig mit Ammonsulfat. Das Keton scheidet sich dabei zum Teil aus und wird durch 30maliges Extrahieren mit Aether oder besser fünf- bis sechsmaliges Ausschütteln mit Chloroform und Verdampfen des Lösungsmittels zu etwa 35% des angewandten Succinylobernsteinsäureesters (etwa 80% der Theorie) erhalten. Es wird aus absolutem Alkohol umkristallisiert.

[1]) Ann. **278** (1894) 91.

E i g e n s c h a f t e n: Glänzende, flache Prismen (aus Wasser) vom Schmp. 78°. Sublimiert bereits bei 100°. Sehr leicht löslich in Wasser; leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Die Lösung in Alkalien färbt sich an der Luft braun.

Dihydroresorzin,



1,3-Diketo-hexamethylen.

Die Darstellung von Dihydroresorzin kann nach folgender Vorschrift von M e r l i n g[1]) erfolgen:

In die siedende Lösung von 100 g Resorzin in 1 Liter Wasser, die sich in einem 4 Liter fassenden, mit Rückflusskühler verbundenen starkwandigen Kolben befindet, werden unter Einleiten von Kohlensäure im Verlaufe von etwa einer Stunde 5 kg 2proz. Natriumamalgam eingetragen. Man verdünnt die Lösung nach je 4 Stunden mit 100 ccm siedendem Wasser und unterbricht das Sieden, sobald das Amalgam verbraucht ist, was nach etwa 20 Stunden stattfindet. Man kühlt jetzt ab und fährt mit dem Einleiten der Kohlensäure bis zum Beginn der Abscheidung von Natriumbikarbonat fort. Nach gut geleiteter Operation ist die Lösung klar und farblos. Sie enthält im wesentlichen Dihydroresorzin an Natron gebunden und freies, unverändertes Resorzin. Letzteres wird der Lösung durch sechsmaliges Ausschütteln mit je 1 Liter Aether entzogen; es bleibt nach dem Abdunsten des Aethers als gelblicher, nach längerem Stehen Kristalle abscheidender Sirup (15 bis 20 g) zurück. Die vom Resorzin befreite alkalische Flüssigkeit wird mit verdünnter Schwefelsäure (200 ccm Schwefelsäure, 200 ccm Wasser) angesäuert, von ein wenig sich ausscheidender flockiger Substanz abfiltriert und zur Entfernung einer geringen Menge nicht kristallisierenden Produkts zunächst mit 300 ccm, sodann, behufs Gewinnung des Dihydroresorzins, zehnmal mit je 1 Liter Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Aethers bleiben 60—70 g rohes Dihydroresorzin als gelblicher Sirup zurück, der beim Erkalten langsam zum Kristallbrei erstarrt. Nach mehrtägigem Stehen werden die Kristalle von der sirupösen Mutterlauge durch Absaugen getrennt und mit wasserfreiem Aether gewaschen. Man erhält sie so vollkommen rein und farblos. Aus der Mutterlauge lässt sich durch Eindunsten und Stehenlassen eine

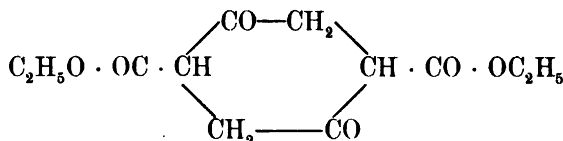
[1]) Ann. **278** (1894) 28.

zweite, in gleicher Weise zu reinigende Kristallisation gewinnen. Die Ausbeute an reinem Dihydroresorzin aus 100 g Resorzin beträgt 35 bis 40 g, doch enthalten die sirupösen Mutterlaugen noch beträchtliche Mengen der Dihydroverbindung.

Der Verlauf der Hydrierung hängt übrigens wesentlich von der Reinheit des zur Bereitung des Amalgames dienenden Quecksilbers ab. Dasselbe muss in bekannter Weise von fremden Metallen tunlichst befreit werden. Auch ist es erforderlich, die Hydrierung ohne Unterbrechung zu Ende zu führen. Werden diese Vorsichtsmassregeln ausser acht gelassen, so resultiert eine gelbe bis braune Lösung, die viel Harz ausgeschieden enthält und auch beim Ansäuern mit Schwefelsäure einen harzigen Niederschlag gibt, während die Ausbeute an Dihydroresorzin weit hinter der oben angegebenen zurückbleibt.

Eigenschaften: Glänzende Prismen (aus Benzol), die bei 104—106° unter geringer Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Azeton, Chloroform und siedendem Benzol, schwer in absolutem Aether, Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Die wässerige Lösung reagiert stark sauer. Ferrichlorid erzeugt eine intensiv violettrote Färbung.

Succinylobernsteinsäure-äthylester,



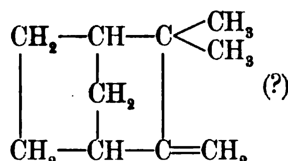
Für die Darstellung von Succinylobernsteinsäureester gibt H. Erdmann[1]) folgende Vorschrift:

Man mischt in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben 87 g Bernsteinsäurediäthylester mit 140 g absolutem Aether und 68 g alkoholfreiem, fein gepulvertem Natriumalkoholat; das obere Ende des Kühlers verbindet man mit einem knieförmig gebogenen Glasrohr, welches in einem Reagenzglas unter Quecksilber mündet. Man lässt die Mischung 24 Stunden stehen, erhitzt dann 2 Tage lang im Wasserbade auf 60° und dann noch einige Tage ohne Kühler ebenso hoch. Der Aether geht dabei vollständig fort und es hinterbleibt im Kolben eine trockene, pulverige Masse. Diese trägt man in kleinen Portionen in Wasser ein, welches sich in kleinen, bedeckten Bechergläschen befindet, und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an. Man saugt dann den abgeschiedenen Succinylobernsteinsäureester ab und kristallisiert ihn aus Benzol um.

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

Eigenschaften: Flache Nadeln oder hellgrüne, trikline Kristalle mit bläulicher Fluoreszenz, die bei 126—127° schmelzen. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heissem; löslich in Alkohol und in absolutem Aether. Die alkoholische Lösung fluoresziert intensiv blau und wird durch Eisenchloridlösung tief kirschrot gefärbt. Die Kristalle des Esters färben sich beim Uebergiessen mit verdünnter Natronlauge intensiv orangerot; in mehr Natronlauge löst sich der Ester mit intensiv gelber Farbe.

Camphen,



Die Darstellung von Camphen erfolgt nach Wallach[1]) am einfachsten in folgender Weise:

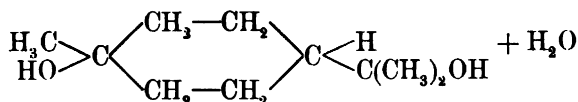
Man erwärmt reines und ganz trockenes Bornylchlorid (s. dort) mit der gleichen Gewichtsmenge Anilin schwach in einem Kolben. Es löst sich dabei zunächst das Chlorid klar auf. Erhitzt man dann weiter bis nahezu zum Siedepunkt des Anilins, so erfolgt plötzlich unter Aufwallen der Flüssigkeit die Ausscheidung von Anilinchlorhydrat, und die Reaktion ist in kurzer Zeit beendet. Man schüttelt nun die etwas abgekühlte Masse zur Entfernung des überschüssigen Anilins mit verdünnter Salzsäure durch und destilliert das nach dem vollständigen Erkalten der Flüssigkeit in klumpigen Massen sich abscheidende Camphen direkt mit Wasserdampf ab. Das Camphen geht dabei sehr leicht als wasserhelle Flüssigkeit über, die alsbald zu einer paraffinartigen Masse erstarrt und leicht vom anhaftenden Wasser getrennt werden kann. Man schmilzt das abgepresste Camphen dann noch einmal, trocknet den geschmolzenen Kohlenwasserstoff vollständig durch Digestion mit Aetzkali und rektifiziert ihn, wobei die Hauptmenge bei 160—161° übergeht.

Eigenschaften: Paraffinartige Masse vom Schmp. 48—49° und vom Sdp. 161°. In Alkohol verhältnismässig schwer löslich. Die Camphendämpfe sind sehr leicht entzündlich und verbrennen mit stark russender Flamme.

---

[1]) Ann. **230** (1885) 233; s. auch Ber. **53** (1920) 1815.

Terpinhydrat,

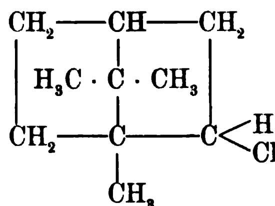


Man lässt nach Deville[1]) ein Gemisch von 400 g rektifiziertem amerikanischen oder französischen Terpentinöl, 350 ccm verdünnten Alkohol (spez. Gew. 0,8631; 80 Vol.-% Alkohol + 20 Vol.-% Wasser) und 80 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,3 in grossen Porzellantellern bei niedriger Temperatur einige Tage stehen. Dann sammelt man die in der Flüssigkeit abgeschiedenen Kristalle, lässt sie gut abtropfen, presst sie ab und kristallisiert sie aus 96proz. Alkohol unter Zusatz von etwas Alkalilauge um. Die Ausbeute (durchschnittlich etwa 12% des angewendeten Terpentinöls) hängt von der Natur des Terpentinöls ab.

Die Darstellung ist womöglich in der kalten Jahreszeit vorzunehmen, da bei hoher Sommertemperatur statt Kristallbildung Verharzung eintritt.

Eigenschaften: Grosse, farblose und geruchlose Kristalle, welche schwach aromatisch schmecken und bei 116—117° unter Wasserabgabe schmelzen. Löslich in 32 Teilen siedenden Wassers, in 250 Teilen Wasser von 15°; in 10 Teilen Alkohol, 100 Teilen Aether, 200 Teilen Chloroform, sehr wenig in Terpentinöl.

Terpenhydrochlorid,



Pinenchlorhydrat; „künstlicher Kampfer".

Terpenhydrochlorid scheidet sich aus, wenn man trockenen Chlorwasserstoff einleitet in Terpentinöl, welches mit Schwefelkohlenstoff verdünnt ist.

Eigenschaften: Dem Kampfer ähnliche, sehr flüchtige Kristalle vom Schmp. 125°. Die Verbindung siedet bei 210°. Riecht wie Kampfer, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

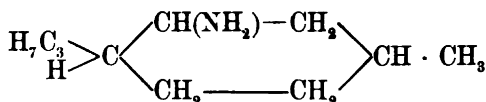
[1]) Ann. Chim. Phys. **25** (1849) 80; s. auch Ann. **71** (1849) 348.

Pinennitrosochlorid, $C_{10}H_{16}(NO)Cl$.

Zur Darstellung von Pinennitrosochlorid wird nach Wallach[1]) ein Gemenge von je 50 g Terpentinöl, Eisessig und Aethylnitrit durch eine Kältemischung gut abgekühlt und allmählich mit 15 ccm roher (33proz.) Salzsäure versetzt. Es scheidet sich das Pinennitrosochlorid bald sehr grosskristallinisch ab. Es wird abgesaugt und gut mit Alkohol gewaschen.

Eigenschaften: Farblose Kristalle, die bei 115° schmelzen. Wird von ätherischer Salzsäure in Hydrochlorkarvoxim umgelagert.

l-Menthylamin,



l-Menthylamin lässt sich durch Reduktion von l-Menthonoxim nach folgender Vorschrift von Wallach und Kuthe[2]) erhalten:

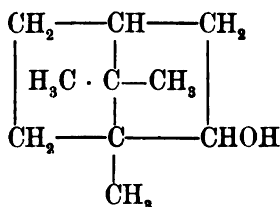
10 g l-Menthonoxim werden in 75 ccm absolutem Alkohol (möglichst wasserfrei) gelöst. In die siedende Flüssigkeit wird in kleinen Pausen 15 g grob geschnittenes metallisches Natrium eingetragen. Der Ausscheidung von kristallisiertem Natriumalkoholat wird dadurch vorgebeugt, dass zeitweilig etwas absoluter Alkohol — im ganzen 60 ccm — in die Reaktionsflüssigkeit nachgegossen wird. Das Produkt wird, sobald alles Natrium in Lösung gegangen ist, im Dampfstrom destilliert. Zuerst geht fast nur Alkohol über. Sobald das Destillat eine Trübung zeigt, wird die Vorlage gewechselt. Die übergehende Base scheidet sich dann auf dem Wasser ab und kann leicht davon getrennt werden.

Will man die so erhaltene Base direkt isolieren, so ist bei der ganzen Destillation der Zutritt kohlensäurehaltiger Luft abzuhalten. Man kann aber, was zweckmässiger ist, auch das gesamte Destillat mit Salzsäure neutralisieren und auf dem Wasserbade zur Trockene bringen. Auf diese Weise gewinnt man sogleich die im Alkohol und Wasser gelösten Anteile der überdestillierten Base. Aus 10 g Oxim erhält man durchschnittlich 10,5 g Menthylaminchlorhydrat, aus dem sich die Base leicht in Freiheit setzen lässt. Man löst zu diesem Zweck in wenig Wasser, macht mit Alkalilauge alkalisch, äthert aus, trocknet die ätherische Lösung mit festem Kali und destilliert in einem Wasserstoffstrom, wobei das l-Menthylamin konstant bei 205° übergeht.

[1]) Ann. **253** (1889) 251.
[2]) Ann. **276** (1893) 300.

Eigenschaften: Aehnlich wie Koniin riechende Flüssigkeit, welche bei 205° siedet und bei 20° das spez. Gew. 0,86 besitzt. Zieht an der Luft begierig Kohlensäure an. Kleine Mengen der Base erstarren dabei fast momentan.

Borneol,



Borneokampfer.

Borneol lässt sich nach Wallach[1]) auf folgende Weise aus Kampfer erhalten:

Je 50 g Kampfer werden in einem geräumigen Kolben in 500 ccm Alkohol (96proz.) gelöst. Der Kolben wird mit einem Rückflusskühler mit weitem Kühlrohr versehen; durch das Kühlrohr werden allmählich 60 g klein geschnittenes Natrium eingetragen. Die Operation soll etwa 1 Stunde in Anspruch nehmen und die eintretende freiwillige Erwärmung der Flüssigkeit nicht durch Kühlen herabgedrückt werden; vielmehr ist es bei schliesslichem Langsamerwerden der Reaktion zweckmässig, durch Zufügen von etwa 50 ccm Wasser (wobei der Kolbeninhalt stark umgeschüttelt werden muss) die Auflösung der letzten Quantitäten Natrium zu beschleunigen.

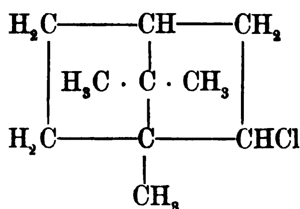
Wenn alles Natrium verbraucht ist, giesst man das Produkt in 3—4 Liter kaltes Wasser, sammelt nach dem Absetzen das ausgeschiedene Borneol auf einem Koliertuch und befreit es durch Waschen mit Wasser möglichst von anhaftendem Alkali. Dann wird auf Tontellern getrocknet und die Masse aus niedrig siedendem Petroläther umkristallisiert. Aus diesem Lösungsmittel erhält man das Borneol sogleich in ausgezeichneten, meist tafelförmig ausgebildeten Kristallen.

Das auf diese Weise künstlich dargestellte Borneol enthält etwas von dem stereoisomeren Isoborneol.

Eigenschaften: Grosse, wasserhelle Kristalle vom Schmp. 206—207°. Wenig oberhalb des Schmelzpunktes sublimiert die Verbindung in schönen Kristallen. Riecht ähnlich dem Kampfer (Japankampfer), aber zugleich etwas pfefferähnlich.

[1]) Ann. **230** (1885) 225.

Bornylchlorid,



Nach Wallach[1]) verfährt man folgendermassen:

60 g Phosphorpentachlorid werden in einem mit Steigrohr versehenen Kolben mit 80 ccm möglichst niedrig siedendem Petroläther übergossen und zu dieser Masse unter vorübergehendem Lüften des Stopfens 45 g Borneol in kleinen Portionen von etwa 5—8 g hinzugeschüttet. Mit der Zugabe einer zweiten Portion wartet man, bis die bei dem Zusammentreffen der Verbindung alsbald lebhaft beginnende Salzsäureentwicklung aufgehört hat. Nach etwa einer halben Stunde ist die Reaktion beendet. Man giesst nun die klare Flüssigkeit von den geringen Mengen nicht verbrauchten Chlorphophors in einen starkwandigen, etwa 1 Liter fassenden Scheidetrichter ab, den man bis zur Hälfte mit kaltem Wasser gefüllt hat. Es wird darauf der Phosphorverbindungen und Bornylchlorid enthaltende Petroläther unter häufiger Lüftung des Stöpsels mit dem (nach Massgabe der Wärmeentwicklung 1—2mal zu erneuernden) Wasser kräftig durchgeschüttelt. Die Phosphorverbindungen werden so zerstört und gehen mit Salzsäure in das Wasser, während das Bornylchlorid im Petroläther gelöst bleibt. Die letzte Spur der Phosphorverbindungen kann man dadurch fortnehmen, dass man zuletzt mit einigen Kubikzentimetern Alkohol durchschüttelt und letzteren durch nochmaliges Schütteln mit Wasser wieder entfernt. Das Waschen mit Alkohol kann aber meist ganz unterbleiben. Nach genügendem Waschen, das kaum mehr als $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde in Anspruch zu nehmen braucht, giesst man den klar abgehobenen Petroläther in eine grössere, möglichst flache Schale. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung von Bornylchlorid, die man durch Umrühren und Aufblasen eines trockenen Luftstromes sehr beschleunigen kann. Die Anwendung von Wärme zur Beförderung der Verdunstung ist dagegen zu widerraten, da das Bornylchlorid sehr flüchtig ist und man leicht erheblichen Substanzverlust erleidet.

Bei richtig geleiteter Operation erhält man nach dem vollkommenen Abblasen des Petroläthers etwa das gleiche Gewicht vom ange-

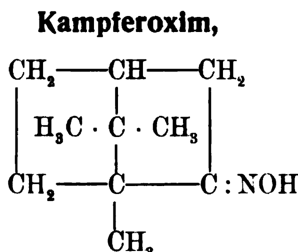
---

[1]) Ann. **230** (1885) 231.

wendeten Borneol an trockenem, kristallinischem Bornylchlorid. Man kristallisiert aus wenig absolutem Alkohol unter Zusatz von etwas Aether um.

Eigenschaften: Kampferähnlich riechende, kristallinische Masse, die bei 157° schmilzt.

Kampferoxim,



Die Darstellung von Kampferoxim kann nach folgender Vorschrift von Auwers[1]) geschehen:

Man löst 10 Teile Kampfer (1 Mol.) in der 10—20fachen Menge gewöhnlichen Alkohols, fügt dazu eine konzentrierte wässerige Lösung von 7—10 Teilen Hydroxylaminchlorhydrat ($1^1/_2$—2 Mol.) und 12—17 Teile Aetznatron ($4^1/_2$—6 Mol.), gibt nötigenfalls, wenn eine Trübung entstanden ist, noch etwas Alkohol hinzu und digeriert das Gemisch etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade, bis eine herausgenommene Probe auf Zusatz von Wasser klar bleibt, oder doch eine etwa entstandene Trübung durch ein paar Tropfen Natronlauge beseitigt werden kann, also kein unveränderter Kampfer mehr vorhanden ist. Man verdünnt hierauf das Reaktionsprodukt mit Wasser, filtriert, wenn nötig, und neutralisiert vorsichtig mit verdünnter Salzsäure. Hiebei scheidet sich das entstandene Kampferoxim in feinen weissen Nadeln ab, die ohne weitere Reinigung bei 115° schmelzen und sich glatt in Alkalien und Säuren lösen. Die Ausbeute an diesem Produkt beträgt 75% der Theorie. Dem Filtrat lassen sich durch Aether weitere Mengen von Oxim entziehen, die indessen etwas weniger rein sind.

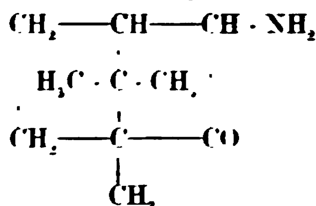
Gereinigt kann Kampferoxim werden durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol oder aus einem Ligroin-Aethergemisch.

Eigenschaften: Glänzende, weisse Nadeln vom Schmp. 120° Die Substanz destilliert unter ganz geringer Zersetzung (Wasserabspaltung) bei 249—250°. Riecht intensiv nach Kampfer. Leicht löslich in Alkohol und Aether, wässerigen Alkalien und Säuren.

---

[1]) Ber. **22** (1889) 605.

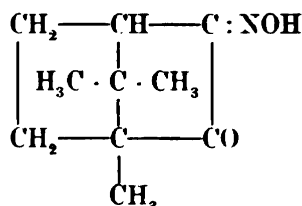
Amidokampfer,



Nach Claisen und Manasse[1]) verfährt man folgendermassen: Man löst in mit langem Steigrohr verbundenem Kolben je 9 g Isonitrosokampfer in 50 ccm Eisessig und 100 ccm Wasser. Zu der Flüssigkeit gibt man zunächst nur eine kleine Menge Zinkstaub; nach einigem Stehen kann dann ohne Gefahr zu lebhafter Einwirkung der Rest des Zinks (im ganzen 18 g) zugeschüttet werden. Nachdem die Wasserstoffentwicklung sich etwas gemässigt, wird noch 1—2 Stunden erwärmt, darauf von dem unangegriffenen Zinkstaub abfiltriert, mit Wasser verdünnt und Natronlauge so lange zugefügt, bis sich das Zinkoxydhydrat wieder gelöst hat. Den als farbloses Oel ungelöst bleibenden Amidokampfer nimmt man mit Aether auf, trocknet über geglühter Pottasche und lässt den Aether in einer kohlensäurefreien Atmosphäre verdunsten.

Eigenschaften: Paraffinartige Masse von schwachem basischen (fischartigen) Geruch. Sdp. 243—245°.

Isonitrosokampfer,



Zur Darstellung von Isonitrosokampfer verfährt man nach Claisen und Manasse[2]) folgendermassen:

Je 102 g Kampfer (auch grössere Mengen können bei sorgfältiger Kühlung auf einmal verarbeitet werden) werden in einem geräumigen Rundkolben in 500 ccm trockenem Aether gelöst und mit 15.2 g Natrium (in Drahtform) versetzt. Zu dem gut mit Eiswasser gekühlten Kolbeninhalt fügt man nun zunächst eine kleine Quantität von Amylnitrit, dessen anzuwendende Gesamtmenge 78 g beträgt. Sofort färbt sich die

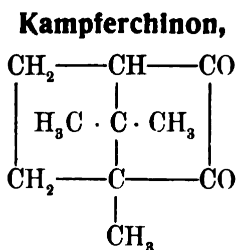
[1]) Ann. **274** (1893) 90.

[2]) Ann. **274** (1893) 73.

Lösung gelb, ein leichtes Aufschäumen findet statt, und wenn so die Reaktion eingeleitet ist, kann die weitere Menge des Amylnitrites in grösseren Portionen zugesetzt werden; nur muss andauernd sorgfältig gekühlt und nach jedesmaligem Zufügen des Nitrites tüchtig umgeschüttelt werden. Nach 15—20 Minuten ist die Reaktion beendigt; die Mischung, in welcher sich ein Teil des entstandenen Natriumnitrosokampfers fest abgeschieden hat, wird noch einige Stunden der Ruhe überlassen und dann mit Eiswasser versetzt, worin sich das Natriumsalz mit rotgelber Farbe auflöst. Nachdem man die getrennte wässerige Lösung zur Entfernung von Kampfer und Borneol noch einigemal mit Aether ausgeschüttelt und schliesslich den gelösten Aether durch einen Luftstrom verjagt hat, versetzt man so lange mit verdünnter Essigsäure, als dadurch noch eine Fällung bewirkt wird. Der kristallinische, gewöhnlich etwas ins Gelbliche gefärbte Niederschlag, dessen Gewicht ca. 40 g beträgt, wird abgesaugt und durch Umkristallisieren gereinigt, bis er den Schmp. 152—154° zeigt. Am besten löst man in der Siedehitze in Ligroin (Sdp. 70—100°), zweckmässig unter Zusatz von etwas Benzol, oder in verdünntem Methylalkohol. In der Regel bedarf es häufigen Umkristallisierens, um den anfänglich, infolge der Gegenwart einer bei 114° schmelzenden isomeren Form der Verbindung, bei ca. 120—130° liegenden Schmelzpunkt auf die angegebene Höhe zu bringen; durch Zusatz von einigen Tropfen rauchender Salzsäure zu dem Methylalkohol gelingt die Reinigung schneller; auch durch Auskochen mit Eisessig während einiger Minuten und nachherigen Zusatz von Wasser gelangt man bald zu dem gewünschten Ziele.

Eigenschaften: Federartige Kristalle (aus Methylalkohol oder Gemisch von Benzol und Ligroin) vom Schmp. 153—154°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig, wenig löslich in kaltem Ligroin. Von siedendem Wasser wird die Verbindung in ziemlicher Menge aufgenommen, wobei sie zuerst zu öligen Tropfen schmilzt.

Kampferchinon,



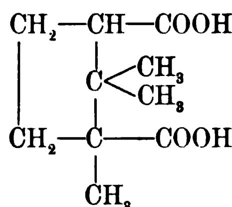
Nach Claisen und Manasse[1]) werden je 9 g Isonitrosokampfer in 15 ccm Eisessig gelöst und ganz allmählich mit einer Lösung von 4 g

[1]) Ann. **274** (1893) 83.

Natriumnitrit in dem doppelten Gewicht Wasser versetzt. Bei dem Zusatz der ersten Tropfen nimmt die Flüssigkeit eine braunrote Färbung an. Operiert man vorsichtig und verteilt durch Umschwenken des Kolbens das Nitrit gleichmässig, so verschwindet letzteres, ohne sich durch das Auftreten salpetriger Dämpfe bemerkbar zu machen. Nach kurzer Zeit beginnt die Lösung sich zu erwärmen, die dunkelbraunrote Färbung geht in eine gelbgrüne über, und die bis dahin mässige Gasentwicklung wird ziemlich lebhaft; einer zu starken Erhitzung muss durch zeitweiliges Eintauchen des Kolbens in Wasser vorgebeugt werden. Nach einiger Zeit mässigt sich die Reaktion und kann dann durch kurzes Erhitzen über freier Flamme zu Ende geführt werden. Wenn keine Gasentwicklung mehr zu bemerken ist, kühlt man ab und versetzt mit viel Wasser, worauf das Kampferchinon sich als ein goldgelber, kristallinischer Niederschlag abscheidet. Es kann durch Umkristallisieren aus Benzol oder verdünntem Alkohol gereinigt werden.

Eigenschaften: Goldgelbe, glänzende Nadeln, die schon unterhalb 100° zu sublimieren beginnen und bei 198° schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, reichlicher in heissem. Die heisse, wässerige Lösung besitzt einen eigentümlichen, süsslichen und zugleich kampferartigen Geruch. Mit Wasserdampf ist die Verbindung sehr flüchtig. Sie ist leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol.

d-Kampfersäure,



Gewöhnliche oder Rechtskampfersäure.

Nach Wreden[1]) verfährt man folgendermassen:

Man beschickt einen mit verschliessbarem Deckel versehenen Porzellantopf von etwa 10 Liter Inhalt mit 300 g Kampfer und 3 Liter Salpetersäure vom spez. Gew. 1,27 (erhalten durch Vermischen von 2 Vol. käuflicher konzentrierter Säure mit 1 Vol. Wasser). In den Tubus des Deckels wird ein zweites, langes Steigrohr aus Glas eingesetzt und mittels eines Pfropfens von Asbestschnur, den man mit Gipsbrei dichtet, befestigt. Man erwärmt nun einige Tage lang im lebhaft siedenden Wasserbade, bis die Dämpfe im Steigrohr nur noch schwach gefärbt

[1]) Vgl, Ann. **163** (1872) 323.

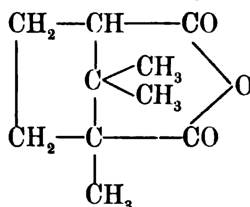
erscheinen, saugt die beim Erkalten auskristallisierende Säure ab und wäscht sie mit wenig Wasser aus. Die feuchte Rohsäure wird in 1 Liter heissem Wasser suspendiert und siedend mit etwa der Hälfte einer aus 100 g gebranntem Marmor hergestellten Kalkmilch versetzt, wodurch die Säure in das leichtlösliche saure Kalksalz umgewandelt wird. Man filtriert nach dem Erkalten die noch stark sauer reagierende Lösung von etwas unverändert zurückgebliebenem Kampfer ab, erhitzt sie aufs neue und gibt den Rest der Kalkmilch zu. Dadurch fällt das ziemlich schwerlösliche neutrale Kalksalz nieder, das man nach dem Erkalten absaugt und durch Salzsäure zersetzt. Die abgeschiedene Kampfersäure wird aus siedendem Wasser umkristallisiert.

Ausbeute an ganz reiner Säure etwa 250 g.

Die infolge weitergehender Operation entstehenden Produkte (Camphansäure und Camphoronsäure) bleiben, da sie leichter löslich sind, in der salpetersauren Mutterlauge. Die Verwandlung der Kampfersäure in ein Salz ist aber zur Reinigung dennoch unerlässlich, weil der rohen Säure hartnäckig Kampfer anhaftet, der sich durch einfaches Umkristallisieren nicht entfernen lässt.

Eigenschaften: Blättchen oder Säulen vom Schmp. 178°. 1 Teil Säure löst sich in 160 Teilen Wasser von 12° und braucht 10 bis 12 Teile siedendes Wasser zur Lösung. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

Kampfersäureanhydrid,



Man erhitzt nach Königs[1]) und Hoerlin 94 g Kampfersäure mit 51 g Essigsäureanhydrid, worin man ein erbsengrosses Stückchen Chlorzink aufgelöst hat, am Rückflusskühler 10 Minuten lang zum Sieden. Dann lässt man erkalten und wäscht die erstarrte Kristallmasse mit Wasser, kalter Sodalösung und wiederum mit Wasser. Man erhält 85 g Kampfersäureanhydrid, das sofort den richtigen Schmelzpunkt besitzt.

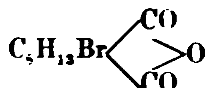
Aus siedendem Alkohol kristallisiert das Anhydrid vollkommen in sehr schönen Nadeln aus.

Eigenschaften: Lange, weisse Nadeln vom Schmp. 220°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, noch leichter in Aether. Geht beim Kochen mit Wasser langsam in Kampfersäure über.

---

[1]) Ber. **26** (1893) 817.

Bromkampfersäureanhydrid,



Für die Darstellung von Bromkampfersäureanhydrid gibt H. Erdmann[1] folgende bewährte Vorschrift:

Man beschickt einen grossen Fraktionskolben mit 50 g gepulverter Kampfersäure und befestigt in dem Hals des Kolbens mit Hilfe eines Stopfens von widerstandsfähigem Kautschuk[2] einen zur Spitze ausgezogenen, in seinem unteren Ende schwach gebogenen Tropftrichter. Statt eines Kautschukstopfens kann man auch einen Pfropf von Asbestschnur verwenden, den man mit Gipsbrei dichtet; nach dem Festwerden des Gipses lässt sich dann das Trichterrohr ganz leicht drehen, ohne dass der Verschluss undicht wird. Man gibt nun aus dem Tropftrichter 55 g destilliertes Phosphortribromid zu der voluminösen Kampfersäure; indem man das Trichterrohr allmählich um seine Achse dreht und dabei den Kolben in geeigneter Weise bewegt, gelingt es ganz leicht, die ganze Masse der Kampfersäure mit dem Phosphortribromid zu tränken. In derselben Weise fügt man nun so viel Brom zu, bis die ganze Masse davon gleichmässig durchzogen ist. Wenn die erste stürmische Reaktion vorüber ist, erwärmt man vorsichtig auf dem Wasserbade, bis die Bromwasserstoffentwicklung nachlässt, tränkt wieder mit Brom, erwärmt wieder und fährt so fort, bis (nach Verbrauch von etwa 30 ccm Brom) auf einen erneuten Bromzusatz keine oder fast keine Bromwasserstoffentwicklung mehr erfolgt; zum Schluss steigert man die Temperatur des Wasserbades bis zum Kochen, entfernt dann das überschüssige Brom durch Durchleiten von Luft und lässt bis zum nächsten Tage ruhig stehen. Die Bromierung nimmt etwa 6—7 Stunden in Anspruch. Die Kristallmasse in dem Kolben zieht man mit wenig Aether aus, spült sie auf ein Saugfilter, saugt ab, spült mit Aether nach, wäscht auf dem Filter zur Entfernung der Metaphosphorsäure mit Wasser, bis das ablaufende Wasser nicht mehr sauer reagiert, trocknet bei 100°, pulvert und behandelt nochmals mit Aether.

Das so erhaltene Bromkampfersäureanhydrid wird aus siedendem Chloroform umkristallisiert, gepulvert, noch einmal mit Aether ausgewaschen, um auch die letzten Spuren von Verunreinigungen zu entfernen, und dann zum zweitenmal aus Chloroform umkristallisiert.

---

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

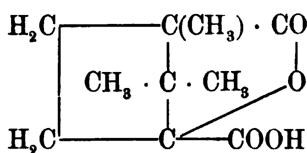
[2]) Es eignet sich dazu besonders der harte, stark mit indifferentem Material beschwerte Kautschuk.

Beim Erkalten der Lösung scheidet es sich in prachtvollen, grossen, wasserklaren Prismen aus.

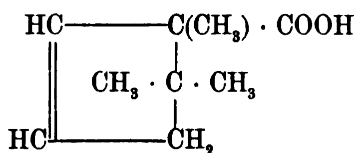
Man erhält so 90 g festes lufttrockenes Rohbromid und daraus 40 g ganz reines Bromkampfersäureanhydrid.

Eigenschaften: Grosse, derbe Kristalle, die bei 214° schmelzen. Fast unlöslich in Aether; kristallisiert aus Alkohol unter teilweiser Zersetzung in Form von Nadeln. Geht beim Kochen mit Wasser in Kampfersäure über.

Camphansäure und **Lauronolsäure,**



Champhansäure.



Lauronolsäure.

Man erwärmt nach Aschan[1]) 100 g Bromkampfersäureanhydrid (s. dort) mit einer 15proz. Lösung von 45 g Soda (etwas mehr als 1 Mol.), bis alles in Lösung gegangen ist. Nach der Filtration wird mit einer zur Neutralisation ungenügenden Menge Schwefelsäure (etwa 12 g konzentrierter Schwefelsäure und 50 ccm Wasser) versetzt und die Lauronolsäure mit Wasserdampf überdestilliert. Das Destillat wird mit Kochsalz gesättigt und zweimal ausgeäthert. Nach scharfem Trocknen mit Chlorkalzium und Abdestillieren des Aethers gewinnt man etwa 10 g sehr reine Lauronolsäure.

Um die Camphansäure zu gewinnen, wird die kochende Destillationsflüssigkeit mit heissem Wasser auf etwa das doppelte Volumen gebracht und mit überschüssiger Schwefelsäure angesäuert, wobei die rohe Camphansäure ausfällt. Die nach 12stündigem Stehen abfiltrierte und mit Wasser gewaschene Säure ist meistens etwas grau gefärbt. Sie kann nach dem Trocknen im Vakuum, wobei sie unter Abgabe des Kristallwassers zu einem weissen Pulver zerfällt, der Destillation unterworfen werden.

Die Destillation muss in einem Kohlensäurestrom ausgeführt werden, weil die Substanz sonst verharzt. Man destilliert ziemlich rasch, weil sonst unter Kohlensäureabspaltung Lauronolsäure entsteht. Durch Umkristallisieren aus Wasser oder aus Benzol erhält man die Verbindung rein.

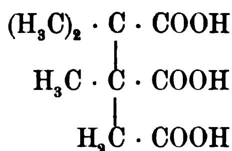
---

[1]) Ber. 27 (1894) 3506.

E i g e n s c h a f t e n: C a m p h a n s ä u r e bildet derbe Prismen oder lange Nadeln vom Schmp. 201°. Sie sublimiert schon von 110° an und zersetzt sich bei langsamer Destillation unter Bildung von Lauronolsäure und Campholakton. Löslich in etwa 50 Teilen kalten Wassers; sehr leicht löslich in heissem Wasser.

L a u r o n o l s ä u r e. Farblose Flüssigkeit, welche ziemlich leicht löslich ist in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und in Aether.

Camphoronsäure,



α, α, β-Trimethylcarballylsäure.

H. E r d m a n n[1]) empfiehlt folgende Darstellungsmethode:

In den zur Darstellung der Kampfersäure (s. dort) dienenden Porzellantopf bringt man 500 g Kampfer und 2 Liter Salpetersäure vom spez. Gew. 1,33, erhitzt einige Tage im siedenden Wasserbade und saugt nach dem Erkalten Kampfer und Kampfersäure ab. Die so gewonnenen Laugen oder auch die mit verdünnterer Salpetersäure erhaltenen Kampfersäurelaugen werden erst auf Volhardschem Gasofen, dann auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht, wobei man zum Schluss häufig umrühren muss. Zu dem harzigen Rückstand setzt man noch einige Male etwas Wasser und dampft wieder ein, bis die Salpetersäure völlig verjagt ist. Dann löst man in möglichst wenig heissem Wasser und versetzt vorsichtig mit etwas Bariumkarbonat, wobei das erst in 50 Teilen siedendem Wasser und 120 Teilen kaltem Wasser lösliche saure kampfersaure Barium ausfällt. Wenn sich der Niederschlag nicht weiter vermehrt, lässt man erkalten, saugt ab, neutralisiert die Lauge in der Kälte vollends mit Bariumkarbonat und filtriert. Beim Erhitzen des Filtrates fällt das neutrale Bariumsalz der Camphoronsäure $(C_9H_{11}O_6)_2Ba_3$ unlöslich aus. Um die Fällung vollständig zu machen, setzt man zur heissen Flüssigkeit noch heiss gesättigtes Barytwasser bis zur stark alkalischen Reaktion. Das camphoronsaure Barium wird abgesaugt, mit heissem Wasser tüchtig ausgekocht und ausgewaschen.

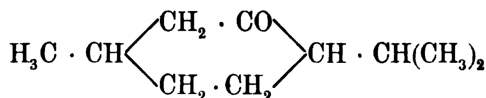
Das Bariumsalz trägt man noch feucht unter Umrühren in warme Salpetersäure ein, von der man das $1^1/_2$fache der berechneten Menge

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

anwendet. Auf 200 g rohes, feuchtes Barytsalz sind 170 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,33 zu verwenden. Nach dem Erkalten saugt man das abgeschiedene Bariumnitrat ab, wäscht mit wenig verdünnter Salpetersäure nach und versetzt das erwärmte Filtrat vorsichtig mit Schwefelsäure, solange noch ein Niederschlag entsteht. Nachdem die nur geringe Menge von Bariumsulfat wieder durch Filtration entfernt ist, dampft man zur Trockene und verjagt aus dem Rückstand die noch anhaftende Salpetersäure durch mehrmaliges Eindampfen mit wenig Wasser. Endlich kristallisiert man die zurückbleibende Camphoronsäure aus möglichst wenig heissem Wasser um.

Eigenschaften: Mikroskopische Nadeln, welche unter teilweiser Zersetzung bei 136—137° schmelzen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und feuchtem Aether, schwer löslich in absolutem Aether.

l-Menthon,



l-Menthon lässt sich aus Menthol leicht nach folgender Vorschrift von Beckmann[1]) erhalten:

Zu einer Lösung von 60 g Kaliumdichromat (1 Mol.) und 50 g konzentrierter Schwefelsäure (2,5 Mol.) in 300 ccm Wasser, welche auf 30° erwärmt ist, fügt man in einer Portion 45 g kristallisiertes Menthol. Dieses färbt sich sofort oberflächlich tief schwarz infolge der Bildung einer Chromverbindung. Man hat nun nur noch fleissig zu schütteln, um den Oxydationsprozess sich vollziehen zu lassen. Die Flüssigkeit nimmt eine tief dunkelbraune Färbung an, indem sie sich freiwillig mehr und mehr erwärmt. Unter vorübergehendem Erweichen geht das Menthol vollkommen in eine kleinkristallinische, schwarze Chromverbindung über. Von der Entstehung des öligen Menthons ist zunächst noch nichts zu bemerken. Erst wenn die Temperatur auf über 58° steigt, zerfällt die schwarze Chromverbindung plötzlich zu einer braunen Masse, die alsbald unter Abscheidung von Menthon zerfliesst.

Bei den oben angegebenen Mengenverhältnissen und bei Zimmertemperatur steigt die Temperatur binnen etwa 30 Minuten freiwillig auf ungefähr 55°, um dann wieder zu sinken. Sollte diese Temperatur nicht ganz erreicht werden, so erwärmt man etwas auf dem Wasserbade. Kommen grössere Mengen Substanz zur Verwendung, so wird entsprechend abgekühlt.

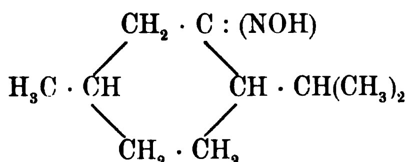
[1]) Ann. **250** (1889) 325.

Auf der erkalteten, dunkel gefärbten, aber klaren Flüssigkeit bildet das Menthon eine bräunliche, ölige Schicht. Man äthert aus und kann der ätherischen Lösung durch abwechselndes Schütteln mit Wasser und verdünnter Natronlauge die färbenden Beimengungen soweit entziehen, dass die Flüssigkeit fast farblos erscheint. Zur vollkommenen Reinigung ist eine Destillation mit Wasserdampf notwendig. Am besten ist es, kleine Mengen (10—20 g) rasch zu destillieren, um die Substanz nicht zu lange der Einwirkung von siedendem Wasser auszusetzen.

Zum Entwässern dient geglühtes Natriumsulfat.

Eigenschaften: Leicht bewegliche, in einer gewöhnlichen Kältemischung nicht erstarrende Flüssigkeit von schwachem Pfefferminzgeruch, welche abweichend vom Menthol bitter und nicht kühlend schmeckt. Sie siedet bei 207°. Wenig löslich in Wasser, dagegen in jedem Verhältnis mischbar mit Alkohol, Aether, Benzin usw.

l-Menthon-oxim,



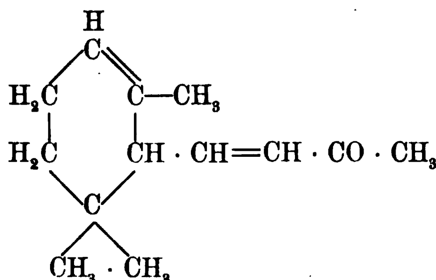
Man löst nach Beckmann[1]) 20 Teile l-Menthon (1 Mol.) in der $2^1/_2$fachen Menge 90proz. Alkohol und fügt 12 Teile Hydroxylaminchlorhydrat (1,3 Mol.) mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumdikarbonat hinzu. Die Umsetzung erfolgt in diesem Falle sehr viel leichter als beim Kampfer; sie ist in der Kälte in weniger als einem Tag vollendet. Das gebildete Oxim wird durch Zusatz von Wasser als ein Oel gefällt, welches alsbald kristallinisch erstarrt. Wässerigen Flüssigkeiten kann man das Oxim bequemer als durch Abfiltrieren vollkommen mittels Aether entziehen.

Durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol wird das Oxim gereinigt.

Eigenschaften: Farblose Kristalle vom Schmp. 58°. In einem grossen Ueberschuss verdünnter wässeriger Säuren löslich; die Lösungen zersetzen sich bald unter Abscheidung von Menthon. Auch in wässerigen Alkalien löslich.

[1]) Ann. **250** (1889) 330.

Jonon,

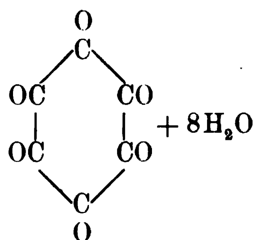


Nach Tiemann und Krüger[1]) werden 22 ccm Pseudojonon, 100 ccm Wasser, 1,5 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 79 ccm Glyzerin im Oelbade mehrere Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit mit Aether ausgezogen. Das nach Verdampfen des Aethers hinterbleibende Oel wird der fraktionierten Destillation unterworfen; die unter 12 mm Druck bei 125 bis 135° übergehenden Teile werden gesondert aufgefangen. Das so erhaltene rohe Jonon wird durch fortgesetztes Fraktionieren im Vakuum weiter gereinigt, bis man ein Produkt hat, welches bei 126—128° (unter 12 mm Druck) siedet.

Das so erhaltene Produkt ist ein Gemisch von α- und β-Jonon.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit von ungemein intensivem veilchenartigen Geruch, der am deutlichsten in starker Verdünnung hervortritt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform.

Trichinoyl,



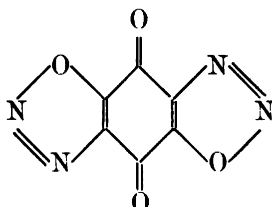
Zur Darstellung von Trichinoyl verfährt man nach einer durch Henle[2]) verbesserten Methode von Nietzki und Benckiser[3]) folgendermassen:

Man trägt unter Rühren 1 Teil salzsaures Diamidotetraoxybenzol in kleinen Quantitäten in 3 Teile mit Eiswasser gekühlter Salpeter-

[1]) Ber. **26** (1893) 2693.
[2]) Ann. **350** (1906) 334.
[3]) Ber. **18** (1885) 505.

säure vom spez. Gew. 1,40, wozu man zweckmässig ein emailliertes Blechgefäss und eine Turbine anwendet. Die Temperatur des Reaktionsgemisches soll dabei 25° nicht übersteigen. Die Flüssigkeit, aus welcher das rohe Trichinoyl bereits teilweise ausgeschieden ist, wird alsdann unter Kühlung, damit die Temperatur die angegebene Höhe nicht überschreitet, mit dem ungefähr gleichen Volumen Wasser versetzt. Nach einigem Stehen bewirkt man durch Zusatz von Aetheralkohol eine vollständige Abscheidung der Substanz, wäscht das Produkt mit kaltem Wasser und schliesslich mit Alkohol und Aether.

Die Ausbeute aus 50 g Chlorhydrat der Amidobase beträgt meist 40 g Rohprodukt, wovon ca. 80% Trichinoyl, der Rest Dioxychinonbisdiazoanhydrid,



darstellt. Zur Reinigung verfährt man in folgender Weise:

Portionen von je 20 g Rohtrichinoyl werden in kleinen Kölbchen mit je 32 ccm gesättigter Natriumchloridlösung von 40—45° übergossen und durchgeschüttelt, hierauf noch einige Sekunden auf dem Wasserbade auf ca. 40° gehalten, bis das Trichinoyl sich eben gelöst hat und nur die voluminösen Flocken des Diazoanhydrides bestehen bleiben. Man saugt sofort[1]) auf einer grossen, auf 40° vorgewärmten Nutsche ab. Der Rückstand aus sämtlichen Portionen wird noch einmal mit etwa seinem gleichen Gewicht Chlornatriumlösung wie oben extrahiert.

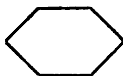
Die vereinigten gelben Filtrate scheiden in Kochsalz-Eis-Kältemischung beim Reiben und Impfen bald reichlich Trichinoyl aus. Nach einigen Stunden saugt man auf einem grossen gehärteten Filter scharf ab, verdrängt die Mutterlauge durch Uebergiessen mit Alkohol (nicht Wasser) und trocknet mit Aether. Dann verreibt man des reichlich beigemengten Chlornatriums wegen in einem Becherglas mit etwa dem gleichen Gewicht Eiswasser, kühlt in Kältemischung ab, nutscht ab und spült und wäscht abermals mit dem gleichen Gewicht Eiswasser nach, hierauf mit Alkohol und Aether.

So erhält man über 60% des Trichinoyls rein als schneeweisses, kristallinisches Pulver zurück. Schmp. ca. 98°. Die Substanz kann aus verdünnter Salpetersäure umkristallisiert werden, wenn sie analysenrein erhalten werden soll.

[1]) Inzwischen abgeschiedenes Trichinoyl löst sich nur schwierig wieder auf.

Eigenschaften: Weisses, aus mikroskopischen Nädelchen bestehendes Pulver, das bei 100° unter Zersetzung schmilzt. Die wässerige Lösung liefert unter Kohlensäureentwicklung Rhodizonsäure. Beim Schütteln oder Erwärmen mit Phosphorpentoxyd nimmt Aether — auf Zusatz einer Spur methylalkoholischer Salzsäure auch siedender Methylalkohol — das sonst darin unlösliche Trichinoyl mit gelber Farbe auf. Beide Lösungen geben alle Reaktionen des Trichinoyls, das sie beim Verdunsten an feuchter Luft (oder bei vorsichtigem Wasserzusatz) auch in farblosen Kristallen abscheiden. Sie enthalten offenbar das anhydrische Trichinoyl $(CO)_6$.

Benzol,



Benzol wird grosstechnisch aus Steinkohlenteer gewonnen. Als Handelsprodukt unterscheidet man nach Krauch[1]) besonders das 30proz., 60proz., 90proz., ferner das sog. kristallisierbare (reine) Benzol („Kristallbenzol") und das „Benzol ex acid. benzoic."

Eigenschaften: Wasserhelle, bewegliche Flüssigkeit vom Sdp. 80,5°, die bei 0° erstarrt. Das gefrorene Benzol schmilzt bei 5,4°. Spez. Gew. bei 20° 0,8799. Es brennt mit leuchtender Flamme, ist unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether.

Prüfung.

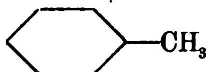
Reines Benzol des Handels muss den richtigen Siedepunkt zeigen und ganz konstant innerhalb eines Thermometergrades überdestillieren. Die Abwesenheit von Thiophen wird durch die Indopheninreaktion festgestellt. Das vollkommen reine Benzol löst sich ohne Bräunung in viel konzentrierter Schwefelsäure und erzeugt beim Schütteln mit Isatin und 30 Teilen konzentrierter Schwefelsäure keine Blaufärbung. Auf Gehalt an Schwefelkohlenstoff wird geprüft, indem man 10 ccm des Benzols mit 4—5 Tropfen Phenylhydrazin versetzt und unter öfterem Schütteln etwa 1—$1^1/_2$ Stunden stehen lässt. Bei einem Gehalt von 0,2% Schwefelkohlenstoff im Benzol erscheint der entstehende Niederschlag noch ganz dick die Flüssigkeit erfüllend, bei 0,03% ist er noch sehr deutlich.

Mit ammoniakalischer Nickelzyanürlösung bildet es eine violettstichig weisse Verbindung, die sich für den Nachweis von Benzol verwenden lässt[2]).

[1]) Prüfung der chem. Reagentien auf Reinheit, 1896.

[2]) Ber. 39 (1906) 339.

Toluol,



Methylbenzol.

Reinigung des technischen Toluols [1]).

Das gewöhnliche Toluol des Handels, besonders wenn es aus dem Teer der Oelgasanlagen bereitet ist, ist durch Paraffine verunreinigt, von denen es durch Behandlung mit Schwefelsäure befreit wird. Würde man eine konzentrierte Schwefelsäure anwenden, so würde man wegen der Löslichkeit des Toluols in dieser Säure zu grosse Verluste haben. Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,804 vermag Toluol nicht zu lösen, löst dagegen die paraffinartigen Körper auf oder macht sie durch Polymerisation schwerer flüchtig. Auch das dem Rohtoluol beigemengte Thiotolen (Methylthiophen) geht in Form seiner Sulfosäure in Lösung.

In einem Filtrierstutzen oder einem gut glasierten Steinguttopf von 2 Liter Inhalt mischt man 1 Liter käufliches Toluol mit 100 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,804 (erhalten durch Mischen von 100 Gewichtsteilen gewöhnlicher konzentrierter Säure mit 8 Gewichtsteilen Wasser) und rührt mit Hilfe einer Turbine 4 Stunden lang gut durch. Dann lässt man absetzen, trennt das Toluol von der Säure, wäscht es mit Wasser, dann mit Natronlauge und trocknet über Aetzkali. Das so gereinigte Produkt wird eine halbe Stunde lang mit 10 g Natriumdraht am Rückflusskühler gekocht und dann mit einem hohen Linnemannschen Siedeaufsatz fraktioniert. (Sdp. 111 °.)

Durch die Reinigungsoperationen verliert man nur etwa 5% vom Gewicht des Toluols. Die Ausbeute beim Fraktionieren ist natürlich wesentlich davon abhängig, ob ein von Benzol und von Xylol bereits völlig freies Toluol zur Anwendung gelangte. Die Rückstände von der Destillation bestehen teilweise aus polymerisierten Körpern vom Sdp. 260—285 °.

Prüfung.

Reines Toluol muss eine farblose, in einer Kältemischung aus fester Kohlensäure und Aether nicht erstarrende Flüssigkeit bilden, die bei 111 ° siedet und bei 0 ° das spez. Gew. 0,8824 besitzt.

Wenn man 10 ccm Toluol mit 10 ccm reiner Schwefelsäure (spez. Gew. 1,842) schüttelt, so müssen sich nach dem Schütteln zwei scharf getrennte Schichten bilden und die Säure muss 24 Stunden lang farblos bleiben. Bildet sich dagegen an der Berührungsstelle von Toluol und

[1]) H. Erdmann, Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

Säure eine Emulsion, die sich erst nach 5—10 Minuten vollständig trennt, und ist die Säure mehr oder weniger hell orange gefärbt, so ist das Toluol nicht paraffinfrei. Nach etwa 1 Stunde hat die Oberfläche der Säure dann eine tiefgrüne Färbung angenommen; nach 10 bis 12 Stunden ist die ganze Säure grün oder schwarz und es ist der Geruch nach schwefliger Säure deutlich wahrnehmbar. Eine Behandlung des Toluols (ev. wiederholt) wie oben beschrieben ist alsdann notwendig.

Zur Prüfung auf vorhandenes Thiotolen löst man ein Körnchen Isatin in 10 ccm nicht zu starker englischer Schwefelsäure und schüttelt mit 10 ccm Toluol. Bei Gegenwart von Körpern der Thiophenreihe färbt sich die Schwefelsäureschicht beim Stehen prachtvoll blau.

Aethylbenzol, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

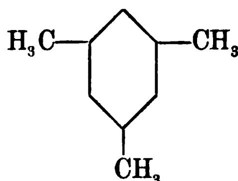
Nach E. Clemmensen[1]) erhält man Aethylbenzol durch Reduktion von Acetophenon auf folgende Weise:

400 g granuliertes Zink werden mit 800 ccm einer 5proz. wässerigen Sublimatlösung 1 Stunde in Berührung gelassen; dann giesst man die Lösung ab und gibt 100 g Acetophenon (Sdp. 201°) hinzu. Hierauf fügt man so viel einer durch Verdünnen von 1 Teil der rohen Säure mit 2 Teilen Wasser hergestellten Salzsäure hinzu, dass das Zink von der Säure bedeckt wird, und erwärmt das Gemisch 6 Stunden am Rückflusskühler soweit, dass sich eine lebhafte Wasserstoffentwicklung bemerkbar macht. Hiebei lässt man häufig kleine Mengen der gleichen Säure durch den Kühler nachfliessen. Das Aethylbenzol, das nach beendeter Einwirkung auf der sauren Flüssigkeit als farblose Schicht schwimmt, wird abdestilliert, vom Wasser getrennt und getrocknet.

Ausbeute 80% der Theorie.

Eigenschaften: Farblose leicht bewegliche, dem Toluol ähnliche Flüssigkeit. Sdp. 135—136°.

Mesitylen,



Symmetrisches Trimethylbenzol.

Die Darstellung von Mesitylen geschieht zweckmässig nach folgender Vorschrift von Küster und Stallberg[2]) durch Konden-

[1]) Ber. **46** (1913) 1838.
[2]) Ann. **278** (1894) 210.

sation von Azeton mittels konzentrierter Schwefelsäure ($3CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 = C_6H_3(CH_3)_3 + 3H_2O$):

Zu je 300 ccm käuflichem Azeton (Sdp. 56—58°) werden am Rückflusskühler nach und nach 450 ccm kalte, schwach verdünnte Schwefelsäure (300 ccm rohe, konzentrierte Schwefelsäure und 150 ccm Wasser) gefügt. Man lässt das Gemisch mindestens 24 Stunden stehen und destilliert es dann langsam aus einer grossen, tubulierten Retorte. Das hiebei anfangs übergehende Azeton wird durch Fraktionieren mit Kugelaufsatz aus dem Wasserbade für neue Darstellungen wiedergewonnen. Sobald im Retortenhals auftretende Streifen erkennen lassen, dass Mesitylen überzugehen beginnt, wird die Vorlage gewechselt. Fängt nach längerem Destillieren der Retorteninhalt an zu schäumen, so bläst man einen kräftigen Wasserdampfstrahl ein, der sofort das Schäumen unterbricht und das fertig gebildete Mesitylen rasch der weiteren Einwirkung der konzentrierter gewordenen Schwefelsäure entzieht. Geht kein Kohlenwasserstoff mehr über, was man am Verschwinden der Streifen im Retortenhals erkennt, so unterbricht man die Destillation und entleert die Retorte noch kochend heiss, weil sonst der Rückstand beim Erkalten fest wird und schwer entfernt werden kann. Das Destillat wird im Scheidetrichter von der wässerigen Schicht getrennt, mit Natronlauge durchgeschüttelt und destilliert. Zur Gewinnung des Mesitylens sammelt man das von 150—200° Uebergehende, während der Vorlauf wieder unverändert gebliebenes Azeton liefert. Die Fraktion zwischen 150—200° geht bei nochmaligem Destillieren fast vollständig von 160—190° über; wiederholt man die Destillation nochmals über Natrium, so sammelt sich das meiste in der Fraktion von 163—170° an, und eine zweite Fraktionierung über Natrium liefert Mesitylen vom Sdp. 163—167°.

Die Ausbeute ist verhältnismässig befriedigend; es liefern z. B. 5800 g Azeton 400 g Mesitylen und 1500 g zurückgewonnenes Azeton.

Das so gewonnene Mesitylen ist nicht absolut rein, sondern enthält stets eine geringe Menge Hemimellithol (vizinales Trimethylbenzol) [1]. Um absolut reines Mesitylen zu erhalten, führt man die Substanz durch Lösen in konzentrierter Schwefelsäure in die bald auskristallisierende Sulfosäure über und zersetzt letztere nach dem Abpressen von der Mutterlauge und zum Teil unangegriffenem Kohlenwasserstoff durch Kochen mit verdünnter Salzsäure am Rückflusskühler. Alsdann geht das Mesitylen bei der Destillation ohne Vor- und Nachlauf bei 163° (unter 747 mm Druck) über.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 163° (bei 747 mm Druck) und dem spez. Gew. 0,864 (bei 20°). Das ganz reine

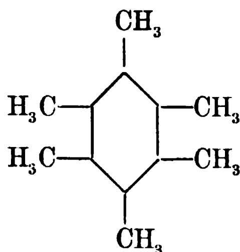
[1]) Lucas, Ber. **29** (1896) 957.

Produkt besitzt im Gegensatz zu dem an Cajeputöl erinnernden Geruch der Handelsware einen äusserst schwachen und milden, entfernt lauchartigen Geruch.

Mesitylen ist durch sein Trinitroderivat charakterisiert, das aus Benzol in derben Kristallen anschiesst, während das Trinitroderivat des isomeren Pseudokumols in Nadeln kristallisiert.

Verdünnte Salpetersäure oxydiert Mesitylen zu Mesitylensäure, $C_9H_{10}O_2$, und Uvitinsäure, $C_9H_8O_2$; Chromsäuregemisch erzeugt nur Essigsäure. Bei der Oxydation mit Permanganat entstehen Uvitinsäure und Trimesinsäure.

Hexamethylbenzol,



Hexamethylbenzol erhält man nach Reckleben und Scheiber[1]) in reichlicher Menge, wenn man ein äquimolekulares Dampfgemisch von Methylalkohol und Azeton über erhitztes Aluminiumoxyd leitet.

Ein mit käuflichem Aluminiumoxyd beschicktes Rohr aus schwer schmelzbarem Glas wird in einem etwa 30 cm langen Gasofen oder elektrischen Ofen auf ca. 400° erhitzt. Das eine Ende des Rohres ist mit einer gekühlten Vorlage verbunden, am andern Ende befindet sich ein Kolben mit Ansatzrohr (Fraktionskolben) und Tropftrichter. Der Kolben wird durch ein lebhaft siedendes Wasserbad geheizt. Im Tropftrichter befindet sich ein Gemisch molekularer Mengen Azeton und Methylalkohol. Sobald das Rohr die angegebene Temperatur erreicht hat, lässt man das Flüssigkeitsgemisch langsam in den geheizten Kolben tropfen, was sofortiges Verdampfen des Gemisches zur Folge hat. Der Zufluss ist so zu regulieren, dass der Kolben stets leer erscheint. Die Dämpfe streichen über das erhitzte Aluminiumoxyd und werden dann in der Vorlage kondensiert. Das Kondensat besteht aus zwei Schichten, einer unteren wässerigen und einer braunen öligen, die obenauf sich befindet. Ausserdem scheiden sich im Ansatzrohr der Vorlage und im Destillat reichliche Mengen einer kristallisierten Substanz ab, die eben das Hexamethylbenzol repräsentiert.

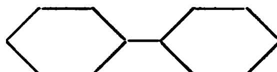
[1]) Ber. **46** (1913) 2363.

Die Gewinnung der Kristalle ist sehr einfach, da man dieselben nur aus dem kälter gebliebenen Teil des Rohres und aus dem Verbindungsstück zur Vorlage herauszunehmen hat. Eine weitere Menge gewinnt man durch Befreiung der Destillate von niedriger siedenden Anteilen und Ausfrieren des Rückstandes. Durch 1—2maliges Umkristallisieren aus siedendem Alkohol erhält man ein reines Produkt vom Schmp. 164°. Ausbeute etwa 10% der Theorie. Da man aus dem Kondensat grosse Mengen Azeton und Methylalkohol wieder gewinnen und ohne weiteres nochmals über das erhitzte Aluminiumoxyd treiben kann, so ist eine Steigerung der Ausbeute auf 20% und mehr möglich. Allerdings darf das benutzte Aluminiumoxyd nicht zu alt sein, da es nach mehrmaliger Benutzung erheblich an Wirksamkeit einbüsst. Man kann es durch Ausglühen regenerieren, muss dann aber, um die frühere Wirksamkeit wieder zu erreichen, etwas Wasser zufügen.

Der Prozess verläuft nach Reckleben und Scheiber wahrscheinlich so, dass sich zunächst Mesitylen bildet, das dann mit Methylalkohol unter dem Einfluss des Katalysators weiter reagiert.

Eigenschaften: Abgeplattete Prismen oder rhombische Tafeln (aus Alkohol) vom Schmp. 164°, Sdp. 264°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in warmem Benzol.

Biphenyl,



Die Darstellung von Biphenyl geschieht am zweckmässigsten nach folgenden Angaben von H. Keller[1]), die sich im wesentlichen an eine Vorschrift von E. Fischer[2]) anlehnen:

Der Siedekolben *A* (s. Abbildung 16) von etwa $1^1/_2$ Liter Inhalt, der sich auf einem Wasserbade befindet, enthält etwa 800 g Benzol. Der Kolben trägt einen dreifach durchbohrten Kork. Durch die eine Bohrung geht das Sicherheitsrohr *S* mit Quecksilberverschluss, durch die zweite Bohrung die Röhre *I*; diese führt zum eisernen Rohr *B*, welches in einem gut wirkenden Verbrennungsofen *V* zur hellen Rotglut erhitzt wird. Das Rohr *B* ist aus Schmiedeeisen und hat ungefähr 30 mm lichte Weite und 1,2 m Länge. In dasselbe ist das etwa 5 mm weite, gebogene Rohrstück *C* angeschmiedet. Dieses Rohrstück *C* ist vor der Einmündung in den Liebigschen Kühler *E* auf eine Strecke von ca. 20 cm mit einem Bleirohr *D* umwickelt, durch welches kaltes Wasser fliesst. So vermeidet man das lästige, fortwährende Verkohlen des Stopfens am Kühler *E*.

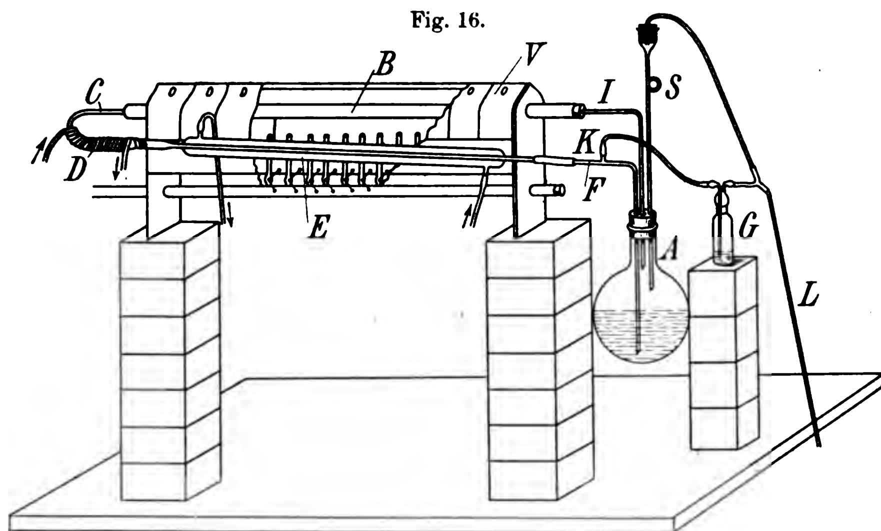
[1]) Dissertation, München 1911.

[2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate 1905, S. 63.

Aus dem Siedekolben *A* gelangen die Benzoldämpfe durch das Rohr *I* in das glühende Rohr *B* und werden hier zum Teil in Biphenyl, Wasserstoff und andere Produkte verwandelt. Das unveränderte Benzol gelangt nebst dem flüchtigen Biphenyl durch das Rohrstück *C* in den Kühler *E* und fliesst dann durch Rohr *F*, dessen Mündung unter die Benzollösung taucht, in den Kolben *A* zurück. Das Rohr *K* gestattet dem gebildeten Wasserstoff den Austritt aus dem Apparat. *K* wird mit einer Waschflasche *G*, die als Blasenzähler funktioniert, verbunden. Das Rohr *L* führt von *G* zu einem am Boden stehenden grösseren Gefäss.

Sollte sich aus irgend einem Grund das Rohr *B* verstopfen, so wird durch den Ueberdruck in *A* das Benzol durch *I* und *K* nach *G* und von da

Fig. 16.



Aus Heller.

nach dem Sicherheitsgefäss auf dem Boden geleitet, so dass keine Explosion und kein Brand entstehen kann.

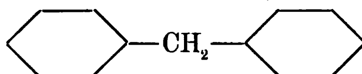
Der Apparat funktioniert kontinuierlich und braucht, wenn er richtig im Gang ist, d. h. wenn durch *G* pro Sekunde ungefähr 1 Blase entweicht, keine Aufsicht mehr.

Der Kolbeninhalt besteht nach 9—10 Stunden aus einer ziemlich konzentrierten Lösung von Biphenyl in Benzol. Man destilliert das Benzol am besten im Oelbade ab, wobei man bis 220° geht, und fraktioniert den Rückstand über freier Flamme. Den zwischen 250 und 275° übergehenden Anteil, der in der Vorlage zu einer schwach gelblichen Kristallmasse erstarrt, kristallisiert man aus Alkohol um. Man erhält so das Biphenyl völlig rein. Für die meisten Zwecke ist übrigens die zwischen 250 und 275° übergehende Fraktion ohne weiteres rein genug.

Die Ausbeute hängt wesentlich von der Güte des angewandten Verbrennungsofens ab. Sie beträgt, wenn der Prozess richtig geleitet wird, 180—200 g Biphenyl nach neunstündigem Erhitzen.

Eigenschaften: Grosse, glänzende Blätter (aus Alkohol) vom Schmp. 70,5°. Sdp. 254°. Sehr leicht löslich in Benzol und siedendem Alkohol. Bei 19,5° lösen 100 Teile Alkohol 9,98 Teile. Mit Wasserdampf nicht sehr leicht flüchtig.

Diphenylmethan,



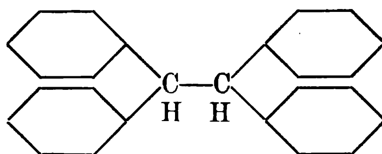
Benzylbenzol.

Diphenylmethan erhält man nach der Methode von Friedel und Balsohn[1]) in folgender Weise:

Man vermischt in einem mit „Ansatzrohr nach Anschütz" (siehe Fig. 20, S. 400) und Rückflusskühler versehenen Kolben 100 g Benzylchlorid und 500 g trockenes Benzol, und trägt in 5—6 Portionen 40 g in einer warmen Reibschale gepulvertes, wasserfreies Aluminiumchlorid ein. Nach dem Zusatz der letzten Portion lässt man noch eine Stunde lang unter häufigem Umschütteln stehen, schüttelt die Flüssigkeit mehrmals mit Wasser tüchtig durch, hebt die Benzolschicht ab, trocknet und destilliert sie.

Eigenschaften: Aus langen, prismatischen Nadeln bestehende Kristallmasse vom Schmp. 26—27°. Sdp. 261—262°. Riecht angenehm nach Orangen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform.

Sym. Tetraphenyläthan,



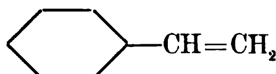
Zur Darstellung von Sym. Tetraphenyläthan lässt man nach Norris, Thomas und Brown[2]) 3 g Diphenylbrommethan (siehe dort), 6 g granuliertes Zink und 15 ccm trockenen Essigester über Nacht stehen. Dann wäscht man das Produkt mit Wasser, trocknet, dampft ein und gibt wenig Alkohol hinzu. Die Kristallisation aus Benzol und Alkohol liefert 1,9 g des Kohlenwasserstoffes (95% der Theorie).

[1]) Bull. soc. chim. **33**, 337.

[2]) Ber. **43** (1910) 2959.

Eigenschaften: Trimetrische Nadeln vom Schmp. 209° (korr. 211°). Kristallisiert aus Benzol mit 1 Mol. Benzol. Siedet unzersetzt bei ca. 380°. Löslich in 7 Teilen siedendem Benzol, 21 Teilen siedendem Eisessig, 128 Teilen siedendem Alkohol (von 95%).

Styrol,



Phenyläthylen, Vinylbenzol.

I. Aus Zimtsäure.

Für die Darstellung von Styrol empfiehlt sich folgende Methode von Fittig und Binder[1]):

Man übergiesst fein gepulverte Zimtsäure in einer Stöpselflasche mit rauchender, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure. Beim Umschütteln bemerkt man, dass die Zimtsäure sich auflöst; man erhält aber niemals eine klare Lösung, weil schon nach kurzer Zeit Bromhydrozimtsäure sich aus der Flüssigkeit als weisses kristallinisches Pulver wieder abscheidet. Man lässt die Masse 2—3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, saugt dann auf Glaswolle ab und wäscht mit wenig kaltem Wasser aus.

Man übergiesst nun die Substanz mit etwa der 10fachen Menge kalten Wassers und fügt etwas mehr Sodalösung hinzu, als zur Neutralisation erforderlich ist. Die Säure löst sich dabei, aber gleichzeitig tritt eine milchige Trübung ein, und nach kurzem Stehen sammelt sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine leicht bewegliche Oelschicht. Nachdem die Flüssigkeit klar geworden ist, wird das Oel abgehoben, entwässert und destilliert. Es geht alles bei 144—144,5° über.

II. Aus Aethylbenzol.

Zu diesem Zwecke lässt man nach v. Braun und Moldänke[2]) zu 50 g Aethylbenzol im Oelbade 140 g Brom zutropfen, wozu $1^1/_2$ Stunden erforderlich sind. Destilliert man dann sofort, so geht das gebildete α-Bromäthylbenzol unter 19 mm bei 133° als farblose, schnell zu einer Kristallmasse (Schmp. 72°) erstarrende Flüssigkeit über.

Ausbeute 110 g = 90%.

In ätherischer Lösung setzt sich dann das Produkt, das gar nicht weiter gereinigt zu werden braucht, mit 1 Magnesium (1 Atom) so leicht um, dass zeitweiliges Kühlen mit Wasser nötig ist. Zum Schlusse erwärmt

[1]) Ann. **195** (1879) 131.
[2]) Ber. **54** (1921) 618.

Phenylazetylen und Phenylvinyläthyläther,



Nach Nef [1]) werden 150 g ω-Bromstyrol, 132 g absoluter Alkohol und 150 g Aetzkali (in Stücken) am Rückflusskühler 6—8 Stunden lang auf 130—135° erhitzt. Nach Zusatz von viel Wasser, Extrahieren mit Aether und Trocknen mit Chlorkalzium wird unter vermindertem Druck fraktioniert. Die unter 20 mm Druck höher als 60° siedenden Anteile werden, um vorhandenes Bromstyrol völlig zu entfernen, nochmals mit Aetzkali behandelt. Man erhält dann nur zwei Produkte, Phenylazetylen und dessen Alkoholat, den Phenylvinyläthyläther, $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot O \cdot C_2H_5$; letzterer siedet unter 24 mm Druck bei 115°, so dass er durch fraktionierte Destillation vom Phenylazetylen leicht zu trennen ist.

1400 g Bromstyrol geben 480 g Phenylazetylen (60% der Theorie) vom Sdp. 142—143°, und 190 g Phenylvinyläther vom Sdp. 108—115° unter 18 mm Druck.

Nach Manchots [2]) Angaben erhält man Phenylazetylen auf folgende Weise in guter Ausbeute:

3 g ω-Bromstyrol werden mit 3 ccm absolutem Alkohol und 3 g in erbsengroße Stückchen zerstossenem Aetzkali 3 Stunden unter Rückfluss im Oelbade auf 125—130° erhitzt. Darauf wird in Eiswasser gegossen, mit Aether aufgenommen und nach dem Trocknen über Chlorkalzium im Vakuum destilliert.

Ausbeute aus 50 g ω-Bromstyrol 21 g Phenylazetylen vom Sdp. 44 bis 50° (14 mm) = 76% der Theorie. Bei höherem Erhitzen entstehen höher siedende Substanzen.

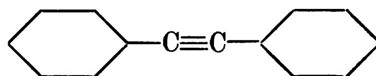
Eigenschaften: Phenylazetylen (Azetenylbenzol) bildet eine farblose angenehm riechende Flüssigkeit, die unter Atmosphärendruck bei 142—143° siedet und bei 22° das spez. Gew. 0,927 besitzt. Sie liefert mit ammoniakalischer Silberlösung oder mit Kupferchlorürlösung explosive Verbindungen.

Phenylvinyläthyläther ist eine aromatisch riechende Flüssigkeit, welche unter Atmosphärendruck bei 217° siedet.

---

[1]) Ann. **308** (1899) 268.
[2]) Ann. **387** (1912) 279.

Tolan,

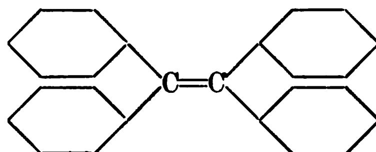


Diphenylazetylen.

Zur Darstellung von Tolan kocht man nach Fittig[1]) Stilbenbromid mit überschüssigem, alkoholischem Kali einige Zeit am Rückflusskühler, giesst dann in Wasser, macht salzsauer und filtriert. Das ausgeschiedene Reaktionsprodukt wird aus Alkohol umkristallisiert.

Eigenschaften: Blättchen oder Säulen vom Schmp. 60°. Destilliert unzersetzt. Sehr leicht löslich in Aether und heissem Alkohol, weniger leicht in kaltem Alkohol. Addiert zwei und vier Halogenatome sowie Stickstoffdioxyd[2]).

Tetraphenyläthen,



1. Zur Darstellung von Tetraphenyläthylen wird nach Norris, Thomas und Brown[3]) ein Gemisch von 50 g Diphenylmethan und 82 g Benzophenonchlorid am Rückflusskühler so lange erhitzt, als noch Salzsäure entweicht, was ungefähr 8 Stunden in Anspruch nimmt. Dann füllt man noch heiss in ein offenes Gefäss über und wäscht die beim Abkühlen erhaltenen Kristalle mit Aether aus, bis sie nahezu farblos erscheinen. Sie schmelzen dann bereits bei 220—222° und werden in einer Ausbeute von ca. 88% der Theorie erhalten. Durch Umkristallisieren aus siedendem Xylol wird die Substanz ganz rein und farblos.

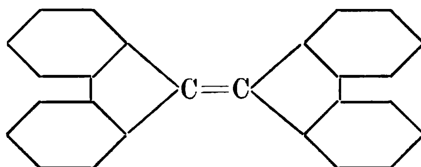
2. Man erhitzt Diphenylbrommethan so lange auf ca. 220°, als Bromwasserstoff entwickelt wird, zieht mit warmem Alkohol aus und kristallisiert den Rückstand aus Xylol oder Eisessig um.

Eigenschaften: Spiessige Kristalle vom Schmp. 221°. Sdp. 415—425°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in heissem Benzol.

---

1) Ann. **168** (1873) 74.
2) Ber. **34** (1901) 619.
3) Ber. **43** (1910) 2958.

Dibiphenylenäthen,



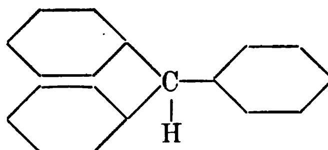
Dibiphenylenäthylen erhält man nach J. Schmidt und H. Wagner[1]) leicht auf folgende Weise:

2 g Fluorenondichlorid (s. dort) werden in 100 ccm Benzol gelöst; die farblose Lösung wird mit 4 g Kupferbronze (Naturkupfer C) versetzt und am Rückflusskühler 6 Stunden erhitzt, wobei sie sich allmählich dunkelrot färbt. Man filtriert heiss von überschüssigem Kupfer und von entstandenen Kupferchloriden und dampft das benzolische Filtrat möglichst vollständig ein. Hiebei hinterbleibt eine rote, ölige Masse, aus der sich allmählich rote Kristalle abscheiden. Diese werden auf Ton abgepresst und durch Umkristallisieren gereinigt.

Ausbeute 1 g.

Eigenschaften: Schön rote Nadeln vom Schmp. 186—187 °.

Triphenylmethan,



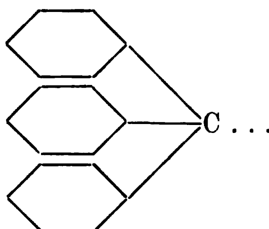
Man löst nach Tschitschibabin[2]) 10 g Triphenylkarbinol in möglichst wenig Eisessig und fügt einen Ueberschuss von Jodwasserstoff-Eisessiglösung hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich sofort dunkelbraun. Man erhitzt sie bis zum beginnenden Sieden, kühlt dann mit kaltem Wasser schnell ab und giesst in Wasser, das mit ein wenig Natriumbisulfit versetzt ist. Das ausgeschiedene Produkt wird mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser, Alkalilösung und nochmals mit Wasser gewaschen, mit Pottasche getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird aus Alkohol umkristallisiert.

Ausbeute 9 g.

Eigenschaften: Glänzende dünne Blättchen vom Schmp. 92 °. Leicht löslich in Aether, Chloroform und heissem Alkohol, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und in Eisessig. Darf mit konzentrierter Schwefelsäure keine Gelbfärbung geben (Gehalt an Triphenylkarbinol).

[1]) Ber. **43** (1910) 1796.
[2]) Ber. **44** (1911) 442.

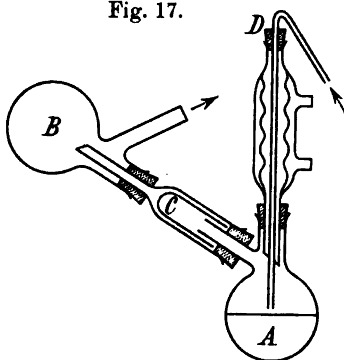
Triphenylmethyl,



Die Darstellung von Triphenylmethyl geschieht zweckmässig nach folgender Methode von Schlenk und Weickel [1]):

Man bedient sich der in Fig. 17 wiedergegebenen Apparatur von Schmidlin [2]), die ein bequemes Arbeiten unter Ausschluss von Luft

Fig. 17.



ermöglicht. Sie besteht aus 2 Destillierkolben *A* und *B* mit seitlichen, nach oben gerichteten Ansätzen. Auf Kolben *A* sitzt luftdicht verbunden ein kleiner, intensiv wirkender Wasserkühler, durch dessen Kühlrohr die Glasröhre *D* (zum Einleiten von Kohlensäure) geführt ist. Man benützt zunächst nur diesen Teil des Apparates, nimmt *B* und *C* ab und verschliesst den seitlichen Ansatz von *A* durch einen gut schliessenden Stopfen. In den Kolben *A* bringt man 20 g Triphenylchlormethan und 40 g Kupferbronze (Naturkupfer C) [3]), und verjagt dann die Luft durch Einleiten eines trockenen, mittels glühenden Kupfers von Sauerstoff vollständig befreiten Stromes von Kohlendioxyd. (Der Stopfen bei *D* wird durch Einhängen einer Haarnadel an einem festen Aufsitzen auf der Kühlerröhre verhindert.) Ist dies geschehen, so giesst man von oben durch den Kühler 150 ccm trockenes, tiophen-

[1]) Ann. **372** (1910) 17.

[2]) Ber. **41** (1908) 423.

[3]) Die Kupferbronze des Handels enthält gewöhnlich Fett und Feuchtigkeit. Sie muss für obigen Zweck dadurch vorbereitet werden, dass man sie einige Stunden in einem Kolben in einer Wasserstoffatmosphäre auf 250° erhitzt (Metallbad).

freies Benzol ein und erwärmt nach tüchtigem Durchschütteln, so dass das Kupfer am Boden nicht zusammenbackt, unter fortgesetztem langsamem Ueberleiten von Kohlensäure $^1/_2$ Stunde lang zum Sieden. Die Flüssigkeit färbt sich dabei sehr bald intensiv gelb infolge der Bildung von Triphenylmethyl. Nach Ablauf der angegebenen Zeit wird die Flamme entfernt, der Stopfen bei *D* nach Wegnahme der Haarnadel fest auf den Kühler gesetzt, während der Stopfen, welcher den seitlichen Ansatz von *A* vorher verschloss, entfernt und der Vorstoss *C* mit Kolben *B* in der aus der Figur ersichtlichen Weise angebracht wird. Der Vorstoss *C* enthält ein durch Faltung in die Form eines Soxhletfilters gebrachtes Filter aus gehärtetem [1]) Filtrierpapier. Die eingeleitete Kohlensäure entweicht nun nicht mehr bei *D*, sondern streicht durch *C* und *B*. Sind durch etwa $^1/_4$ Stunde langes Durchleiten von Kohlensäure auch die neu angeschlossenen Gefässe luftfrei gemacht, so giesst man durch vorsichtiges Neigen des Apparates die Flüssigkeit von *A* durch das Filter *C* nach *B* hinüber. Man setzt nun den Kohlensäurestrom am seitlichen Ansatz von *B* an, nimmt den Apparat auseinander und engt die Lösung im Kohlensäurestrom auf etwa 50 ccm ein. Dann fügt man 70 ccm Essigester hinzu, worauf Triphenylmethyl (mit Kristallessigester) in schönen Kristallen sich abscheidet.

Da das Triphenylmethyl auch in festem Zustand nicht unempfindlich ist gegen Sauerstoff, so muss auch seine weitere Isolierung unter Kohlendioxyd geschehen. Dazu bedient man sich der in Fig. 18 abgebildeten Vorrichtung von Schlenk und Weickel. Diese Filtriervorrichtung besteht aus einem kleinen Glaszylinder *H* und einem kurzen Vorstoss *E*, zwischen welche eine Filterplatte *F* und ein Papierfilter in der aus der Figur ersichtlichen Weise mit Gummischlauch eingeklemmt ist. Diese Vorrichtung wird mit einem Stückchen Schlauch an das Kölbchen *B* luftdicht angeschlossen. Zum Auffangen des Filtrates dient eine Saugflasche, die mit *E* verbunden wird.

Durch Umdrehen des Kolbens *B* kommt die in ihm enthaltene Flüssigkeit samt den ausgeschiedenen Kristallen auf das Filter, wo die Flüssigkeit abtropft. (Um die Mutterlauge möglichst zu entfernen, empfiehlt es sich übrigens, einen Druckball in die Kohlensäureleitung einzuschalten, wie er für die Darstellung von Phenylbiphenylketonkalium (s. dort) beschrieben und abgebildet ist.) Ist die Flüssigkeit vom Filter ganz abgetropft, so entfernt man die Saugflasche und setzt an ihrer Stelle einen Kohlensäurestrom an den Vorstoss *E* an; dann wird auch der Kolben *B* entfernt und an seine Stelle ein kurzer Vorstoss *G* angebracht. Um das auf dem Filter befindliche Triphenylmethyl zu

[1]) Gewöhnliches Filtrierpapier hält die Kupferbronze nicht vollständig zurück.

trocknen, bringt man unter fortgesetztem Durchleiten von Kohlensäure die ganze Vorrichtung in ein Luftbad von 60—80°. Ist Gewichtskonstanz erreicht, so wird das Röhrchen *a b* auf *G* mittels eines Stückchens Schlauch (*a* auf *a'*) befestigt und durch vorsichtiges Klopfen das Triphenylmethyl in das Gläschen hinübergeschüttelt. Dann wird, wenn die Substanz gleich weiter verarbeitet werden soll, das Röhrchen durch kleine Gummistopfen bei *a* und *b* verschlossen. Will man das Präparat

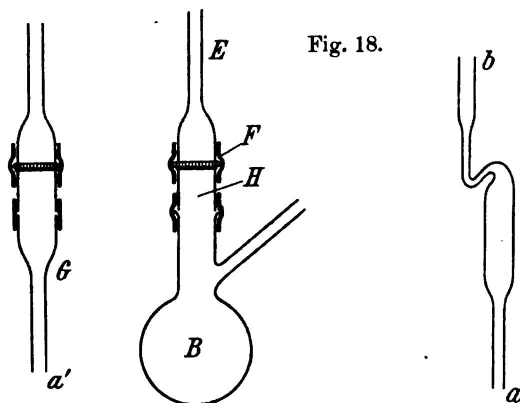
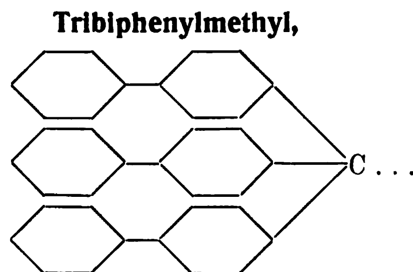


Fig. 18.

länger aufbewahren, so schmilzt man, ohne den Kohlensäurestrom zu unterbrechen, das Röhrchen oben und unten ab.

Eigenschaften: Triphenylmethyl ist in festem Zustand (frisch dargestellt) farblos und dimolekular (Hexaphenyläthan). In ca. 1proz. Lösung ist es zu etwa 5—10% dissoziiert in freie Triphenylmethylradikale und deshalb intensiv gelb gefärbt. Es ist ziemlich leicht löslich in Benzol, weniger in Aether, Azeton, Essigester, noch weniger in Gasolin und Ligroin. Die Lösungen absorbieren aus der Luft begierig Sauerstoff unter Ausscheidung von Triphenylmethylsuperoxyd, $(C_6H_5)_3 : C\text{-}O\text{-}O\text{-}C : (C_6H_5)_3$.

Tribiphenylmethyl,



Zur Darstellung von Tribiphenylmethyl verfährt man nach Schlenk und Weickel[1]) folgendermassen: Man kocht 2 g Tri-

[1]) Ann. **372** (1910) 2.

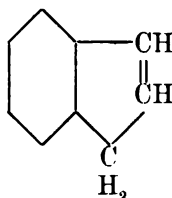
biphenylchlormethan (s. dort), gelöst in 50 ccm thiophenfreiem trockenen Benzol, mit 5 g Kupferbronze (Naturkupfer C) unter einer luftfreien Kohlendioxydatmosphäre 20—25 Minuten lang, wobei sich die Flüssigkeit anfangs blaugrün, mit zunehmendem Gehalt an Tribiphenylmethyl aber in der Durchsicht ausgesprochen violettrot, zuletzt geradezu violettschwarz färbt. Dann wird die Flüssigkeit durch ein Soxhletfilter aus gehärtetem Filtrierpapier filtriert und unter Kohlensäure auf dem Wasserbade eingedampft. Lässt man die auf etwa 5 ccm eingeengte Lösung erkalten, so erstarrt sie zu einem Brei von schönen schwarzen Kristallnadeln. Da die Substanz in dieser Form nur schwierig auf ein Filter gebracht werden kann, so ist es zweckmässig, nur bis zu einem Volumen von etwa 15 ccm einzudampfen und dann etwa 50 ccm trockenes Gasolin zuzusetzen. Das Tribiphenylmethyl ist in Gasolin nur wenig löslich und scheidet sich körnig-kristallinisch (grünschwarz) aus. Nach dem Gasolinzusatz lässt man das Kölbchen eine Viertelstunde in Eiswasser stehen und filtriert dann unter Luftabschluss.

Ausbeute etwa 1,4 g.

Alle diese Operationen müssen bei peinlichem Luftausschluss unter einer Kohlendioxydatmosphäre ausgeführt werden. Die Apparatur und die einzelnen Manipulationen sind ganz dieselben, wie bei der Darstellung von Triphenylmethyl (s. S. 387), weshalb hier nur darauf verwiesen sei.

E i g e n s c h a f t e n : In ganz trockenem Zustand ist das frisch dargestellte Tribiphenylmethyl ein lockeres Kristallpulver, das in der Farbe pulverigem Chromoxyd gleicht. Es schmilzt (unter Kohlenoxyd im geschlossenen Röhrchen) bei 186 ° zu einer dunklen Masse zusammen. In den gewöhnlich gebrauchten organischen Lösungsmitteln ist es mehr oder weniger löslich (sehr wenig in Gasolin); die Lösungen sind in der Durchsicht tief violett und tingieren grünlich. Von Luftsauerstoff werden die Lösungen augenblicklich entfärbt unter Bildung von Tribiphenylmethylsuperoxyd.

Inden,



Die Darstellung von reinem Inden aus dem technischen Produkt gelingt nach W e i s s g e r b e r[1]) leicht durch Darstellung der Natrium-

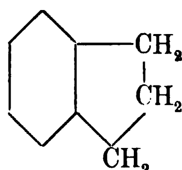
[1]) Ber. **42** (1909) 569.

verbindung dieses Kohlenwasserstoffes und Zerlegung derselben mittels Wasser. Die Herstellung dieser Natriumverbindung gelingt durch Einwirkung von Natriumamid, oder besser von Natriummetall in Gegenwart von Ammoniak.

Man trägt in technisches Roh-Inden annähernd die berechnete Menge Natrium ein, erwärmt unter ständigem guten Rühren (Turbine!) 5—6 Stunden auf 120—130° und leitet gleichzeitig einen langsamen Strom Ammoniak durch das Reaktionsgemisch. Es bildet sich dann ohne Schwierigkeit das sehr luftempfindliche Indennatrium. Zur Entfernung aller nicht an Natrium gebundenen Kohlenwasserstoffe erhitzt man dann bei 20—30 mm Druck auf etwas über 100°. Die hinterbleibende, erstarrende Masse wird in Wasser eingetragen, wo sie sofort zu Inden und Alkalilauge wird. Das Inden wird im Dampfstrom abgeblasen und dann fraktioniert.

Eigenschaften: Oel vom Sdp. 182°. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei —2°.

Hydrinden,



Indan.

Nach J. v. Braun[1]) lässt sich das Hydrinden am einfachsten folgendermassen gewinnen:

In eine methylalkoholische Lösung von Inden wird bei Gegenwart von Palladiumchlorür unter Schütteln Wasserstoff eingeleitet; der Kohlenwasserstoff verschluckt das Gas erst sehr langsam, dann schneller und nach etwa $^1/_2$—$^3/_4$stündigem Schütteln wächst die Absorptionsfähigkeit so, dass man in einem Tag die für 1 kg nötigen fast 200 Liter Wasserstoff bequem einpressen kann. Man fällt mit Wasser, flockt das Palladium aus, nimmt mit Aether auf, zerstört das nur in geringer Menge vorhandene Inden mit konzentrierter Schwefelsäure und treibt das Hydrinden mit Wasserdampf über.

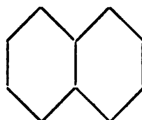
Ausbeute 80%.

Eigenschaften: Oel vom Sdp. 176—176.5° (korr.). Spez. Gew. 0,957 bei 15°.

---

[1]) Ber. **51** (1918) 291; **55** (1922) 1681.

Naphthalin,

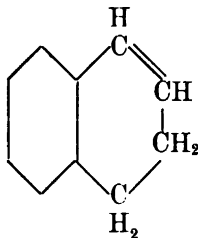


Naphthalin ist ein Produkt der Grosstechnik, das auch im Handel in absoluter Reinheit zu erhalten ist.

Zur Darstellung reinen Naphthalins aus dem gewöhnlichen technischen Produkt empfiehlt Lunge[1]) folgende Methode: Man schmilzt das Naphthalin, setzt 5—10% konzentrierte Schwefelsäure zu, verrührt die Masse gut und trägt allmählich 5% (vom Gewicht des Naphthalins) fein gepulverten Braunstein ein. Man erhitzt nun auf dem Wasserbade, bis keine weitere Einwirkung mehr eintritt, was im ganzen 15 bis 20 Minuten dauert. Man lässt nun erkalten, schmilzt den Kuchen mehrmals mit Wasser, zuletzt mit Zusatz von etwas Natronlauge und wieder mit reinem Wasser. Der schliesslich gewonnene Kuchen wird destilliert, wobei weitaus die Hauptmasse ganz konstant innerhalb 1—2 Temperaturgraden übergeht und als Reinnaphthalin aufgefangen wird.

Eigenschaften: Eigenartig riechende Blättchen vom Schmp. 80°. Sdp. 218,2° bei 760 mm Druck. Sublimiert bereits weit unterhalb des Siedepunktes. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Löslich in Aether und Chloroform. Als scharfe Prüfung auf Reinheit empfiehlt W. Smith[2]) folgendes Verfahren: Man schmilzt in einem kleinen Porzellantiegel etwa 1,5 g kristallisiertes Antimontrichlorid und lässt eine kleine Menge Naphthalin auf den inneren Rand des Tiegels fallen. Die Substanz schmilzt und wird von der Flüssigkeit aufgenommen. Ist das Naphthalin auch nur spurenweis verunreinigt, so tritt eine karmoisinrote Färbung auf, andernfalls bleibt die Schmelze farblos.

1,2-Dihydronaphthalin,



1,2-Dialin.

45 g Naphthalin werden nach Straus und Lemmel[3]) mit 68 g Natrium und 900 ccm absolutem Alkohol reduziert; dann destil-

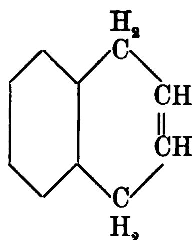
[1]) Ber. **14** (1881) 1756.
[2]) Ber. **12** (1879) 1420.
[3]) Ber. **54** (1921) 32; s. auch Ann. **288** (1895) 75.

liert man im Chlorkalziumbade 300—350 ccm Alkohol über eine Kolonne langsam ab. Die Bildung des 1,2-Dihydronaphthalins ist beendigt, wenn bei einer Badtemperatur von 112—115° das Aethylat auszukristallisieren beginnt. Man destilliert nun das 1,2-Dihydronaphthalin mit Wasserdampf ab. Der zunächst übergehende Alkohol enthält 10—12 g des Kohlenwasserstoffes und muss gesondert aufgearbeitet werden; man destilliert über eine Kolonne bis auf 100 ccm und konzentriert das Destillat nochmals auf 100 ccm. Die beiden Konzentrate fällt man mit Wasser, sammelt den ausgefällten Kohlenwasserstoff mit wenig Aether, ohne richtig durchzuschütteln, und vereinigt mit der Hauptmenge des ausgeätherten Wasserdampfdestillates. Die Aetherlösung ist durch wiederholtes Durchschütteln mit Wasser sorgfältig von Alkohol zu befreien.

Gesamtausbeute 43 g. Sdp. 86° (13 mm).

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit mit tetralinähnlichem durchdringenden Geruch. Löslich in Alkohol, Aether, Ligroin, Benzol, Chloroform usw., unlöslich in Wasser. Luftbeständig. Entfärbt Permanganat soda-alkalisch sofort. Schmp. —8°. Sdp. 89—90° (24 mm).

2,3-Dihydronaphthalin,



2,3-Dialin.

Dihydronaphthalin erhält man nach einer durch H. Erdmann etwas modifizierten Methode von Bamberger und Lodter[1]) in folgender Weise:

Man beschickt einen Kolben mit seitlichem Ansatz mit 500 ccm absolutem Alkohol, setzt in den Ansatz einen Rückflusskühler ein und verschliesst den Hals des Kolbens mit einem Stopfen. Man löst nun unter Erwärmen in dem Alkohol 64 g Naphthalin auf und fügt zu der kochenden Lösung allmählich 40 g in feine Scheiben geschnittenes Natrium hinzu. Bei tüchtigem Umschütteln des Kolbens und anhaltendem Erwärmen auf dem Wasserbade löst sich das Natrium bald auf. Man destilliert dann den Alkohol ab und gibt zu der noch heissen rückständigen Masse 200 ccm Wasser, wobei sich das Hydrierungsprodukt

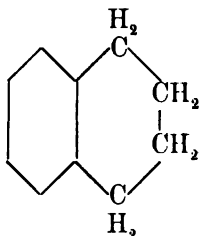
[1]) Ann. **288** (1895) 75; Ber. **54** (1921) 32.

ölförmig auf dem Wasser abscheidet. Man trennt dasselbe im Scheidetrichter, trocknet es mit grob gestossenem Aetzkali, kocht einige Minuten mit etwas fein geschnittenem Natrium und fraktioniert.

Die Ausbeute beträgt etwa 45 g.

Eigenschaften: Stark lichtbrechendes, zähflüssiges Oel, welches nur wenig nach Naphthalin riecht und unter einem Druck von 713 mm bei 211° (korr.) siedet. Erstarrt beim Abkühlen mit Eis zu grossen, glasglänzenden Tafeln, welche bei 15,5° schmelzen.

Tetralin,



Tetrahydronaphthalin.

Tetralin wird grosstechnisch dargestellt. Die Verunreinigungen des Handelsproduktes sind Naphthalin und Dekalin.

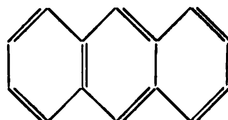
Zur Reinigung verfährt man wie folgt: Man versetzt das unreine Tetralin mit dem gleichen Volumen Aether und sättigt die Flüssigkeit unter Erwärmen mit Pikrinsäure. Nach dem Abkühlen auf 0° kristallisiert die grösste Menge des Naphthalins als Pikrat aus. Das Filtrat schüttelt man zur Entfernung der noch gelösten Anteile Pikrinsäure mit wässeriger Kalilauge und destilliert hierauf den Aether möglichst vollständig ab. Nun wird mit einer berechneten Menge konzentrierter Schwefelsäure sulfuriert. Das vorhandene Dekahydronaphthalin wird nicht angegriffen und schwimmt als Oel auf der Sulfosäure. Die Sulfurierung wird auf dem Wasserbade vollendet. Nach sorgfältiger Trennung vom Dekahydronaphthalin gibt man zu der Sulfosäure 3—4 Gewichtsteile Schwefelsäure (enthaltend $^1/_3$ Wasser) und destilliert im Dampfstrom. Die bei 160° übergehenden Anteile enthalten den Rest des Naphthalins, während das Tetralin bei 175—180° übergeht.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit von aromatischem xylolähnlichem Geruch. Löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform usw., unlöslich in Wasser. Luftbeständig. Beständig gegen Permanganat. Sdp. 205° (760 mm). 74—76° (8 mm). 91,5—92,5° (19 bis 20 mm).

---

[1]) Friedel u. Crafts Bull. **42** (1884) 66.

Anthrazen,



Das Anthrazen ist ein Produkt der Grosstechnik.

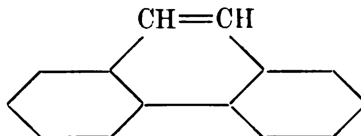
Zur Reinigung von rohem Anthrazen empfiehlt Zeidler[1]) folgendes Verfahren: Das Rohanthrazen wird mit Essigester zu einem dünnen Brei angerührt, das Gemenge 24—48 Stunden lang in gelinder Wärme digeriert, das Flüssige dann abgesaugt und das Produkt mit kaltem Essigester so lange ausgewaschen, als das Filtrat noch bräunlich erscheint. Man lösst dann in Eisessig, wobei ein bedeutend schwerer löslicher Rückstand hinterbleibt, und sublimiert das auskristallisierte Anthrazen um oder reinigt es durch Umkristallisieren aus Anilin.

Eigenschaften: Blättchen oder monokline Tafeln, die in reinem Zustand violette Fluoreszenz zeigen. Schmp. 216°. Es lösen bei 15° 100 Teile

Alkohol (spez. Gew. 0,800)	0,591	Teile Anthrazen
„ („ „ 0,830)	0,491	„ „
„ („ „ 0,840)	0,561	„ „
Aether	1,175	„ „
Chloroform	1,736	„ „
Schwefelkohlenstoff . . .	1,478	„ „
Eisessig	0,444	„ „
Benzol	1,661	„ „
Ligroin	0,394	„ „

100 Teile Toluol lösen bei Siedehitze 12,94 Teile Anthrazen.

Phenanthren,



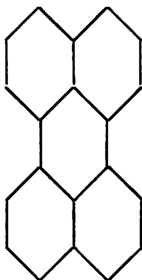
Das technische Phenanthren enthält als Hauptverunreinigung Anthrazen. Zur Reindarstellung empfiehlt sich folgende Methode: Man vermischt heisse alkoholische Lösungen äquivalenter Mengen Phenanthren und Pikrinsäure, lässt die Mischung einige Stunden stehen, saugt das fast vollständig abgeschiedene Phenanthrenpikrat ab und

[1]) J. B. 1875. 403.

wäscht mit eiskaltem Alkohol aus. Dann bringt man die Substanz in einen grossen Scheidetrichter, überdeckt sie mit Aether und schüttelt so lange mit verdünntem wässerigen Ammoniak kräftig durch, bis das Phenanthrenpikrat vollständig zerlegt ist. Die ätherische Lösung wird darauf mit verdünnter Schwefelsäure und mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Den Rückstand kristallisiert man aus wenig heissem Toluol um.

Eigenschaften: Monokline Tafeln oder Blättchen vom Schmp. 99°. Sdp. 340°. Sublimiert schon bei ziemlich niederer Temperatur. 100 Teile absoluter Alkohol lösen bei 16° 2,62 Teile, bei Siedehitze 10,08 Teile. 100 Teile Toluol lösen bei 16,5° 33 Teile. In jedem Verhältnis löslich in kochendem Toluol. Leicht löslich in kaltem Aether, Schwefelkohlenstoff und Eisessig.

Perylen,



Diperinaphthylen.

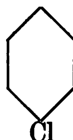
Nach einem von F. Hansgirg und A. Zinke[1]) zum Patent angemeldeten Verfahren werden 25 g 2,2'-Dioxy-1'1-Dinaphthyl mit 25 g Phosphorpentachlorid und 25 g sirupdicker phosphoriger Säure verrieben, die breiartige Masse in eine ziemlich geräumige Retorte gebracht und zunächst langsam mit der leuchtenden Flamme eines Bunsenbrenners erwärmt. Die Masse schmilzt unter Aufschäumen und lebhafter Entwicklung von Chlorwasserstoff. Man geht nun mit der Temperatur rasch höher, indem man die Bunsenflamme durch etwas Luftzufuhr heisser macht. Nach kurzer Zeit (bei ungefähr 350°) entwickelt sich Phosphorwasserstoff, der sich an der Luft von selbst entzündet. Nachdem die Phosphorwasserstofflamme erloschen ist, erhitzt man mit erleuchteter Flamme und destilliert das Reaktionsprodukt ab. Zuerst geht ein gelb gefärbtes Oel über, das im wesentlichen aus β-Dinaphthylenoxyd besteht. Wenn sich im Retortenhalse rötlichgelbe Dämpfe mit oft prachtvoller bläulicher Fluoreszenz zeigen, wechselt man die Vorlage. Das Perylen destilliert nun als dunkles, rotgelbes, rasch zu Kristallen erstarrendes Oel über.

[1]) Monatsh. **40** (1919) 403.

Aus der zweiten Fraktion gewinnt man das reine Perylen durch ein- bis zweimaliges Umkristallisieren aus Benzol oder Eisessig, eventuell unter Zusatz von Tierkohle.

Eigenschaften: Bronzeglänzende Blätter (aus Benzol), die, rasch erhitzt, bei 264—265° schmelzen. Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, etwas weniger leicht in Benzol, ziemlich schwer in Eisessig, sehr schwer in Aether, Alkohol und Azeton, und unlöslich in Ligroin. Die Lösungen sind in verdünntem Zustand gelb, in konzentrierterem rotgelb gefärbt und zeigen in starker Verdünnung eine ausserordentlich schöne blaue Fluoreszenz. Konzentrierte Schwefelsäure löst langsam mit tief rotvioletter Farbe; beim Verdünnen mit Wasser fällt das Perylen in gelben Flocken unverändert wieder aus.

Chlorbenzol,



Phenylchlorid.

Nach H. Erdmann[1]) verfährt man zur Darstellung von Chlorbenzol (nach der Sandmeyerschen Reaktion) folgendermassen:

Man kocht 500 g kristallisiertes Kupferchlorid mit 250 g Kupferdrehspänen, 2 Liter roher Salzsäure und 500 ccm Wasser in einem Kolben von ungefähr 4 Liter Inhalt bis zum Hellwerden der anfangs dunkel schwarzgrünen Flüssigkeit und lässt diese Kupferchlorürlösung im lose bedeckten Kolben erkalten.

Nun rührt man in ein durch kaltes Wasser von aussen gekühltes Gemisch von 930 g Anilin und 1 Liter Wasser 1 Liter rohe Salzsäure ein und giesst diese nicht zu warme Lösung von Anilinchlorhydrat in einen Holzbottich oder Tontopf von etwa 25 Liter Inhalt, der mit 6 Liter kaltem Wasser beschickt ist. Hier setzt man der Lösung noch 1,5 Liter rohe Salzsäure und 7 kg fein geschlagenes Eis zu. Sobald die Temperatur auf 0° gesunken ist, lässt man, während noch viel Eis in der Flüssigkeit herumschwimmt, eine Lösung von 690 g Natriumnitrit in 5 Liter Wasser (am besten mittels eines Heberrohres) in dickem Strahle unter gutem Umrühren rasch einlaufen. Die Temperatur darf während dieser Operation 10° nicht übersteigen. Sollte nach dem Einfliessen der Nitritlösung Jodkaliumstärkepapier von der Lösung nicht deutlich gebläut werden, so muss man noch etwas Nitrit zusetzen.

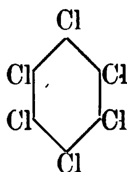
[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

Einstweilen hat man die erkaltete Kupferchlorürlösung mit 1 kg zerschlagenem Eis in einen grossen Topf von 30 Liter Inhalt gebracht und lässt sofort die Diazolösung aus einem Heberrohre in raschem Strome einlaufen, während man mit einem Holzlöffel gut umrührt.

Anfangs scheidet sich gelbes Diazobenzolkupferchlorür ab, bald aber zersetzt sich die feste Verbindung wieder und es entweicht lebhaft Stickstoff. Man überlässt die Flüssigkeit im zugedeckten Gefäss bis zum nächsten Tage der Ruhe. Das Chlorbenzol hat sich dann als schweres Oel am Boden abgesetzt; man entfernt die überstehende Flüssigkeit mittels eines Hebers, bringt das Chlorbenzol in einen Porzellantopf mit doppelt tubuliertem Deckel und treibt es mit schwach gespanntem Wasserdampf ab. Zur weiteren Reinigung wäscht man das überdestillierte Oel mit Natronlauge, lässt es einige Zeit über gepulvertem Aetzkali stehen und destilliert. Man erhält ca. 828 g reines Chlorbenzol (74% der Theorie).

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 131,8—131,9° (bei 757 mm Druck) und dem Schmp. —45°. Es besitzt bei 20° das spez. Gew. 1,107.

Hexachlorbenzol,



Perchlorbenzol; Julins Chlorkohlenstoff.

In Anlehnung an eine Vorschrift von Page[1]) empfiehlt H. Erdmann[2]) zur Darstellung von Hexachlorbenzol folgende Methode:

In eine beschlagene Retorte mit Tubus von ca. 1 Liter Inhalt bringt man 100 ccm Benzol und 10 g wasserfreies Eisenchlorid. Durch den Tubus der Retorte führt ein Gaszuleitungsrohr mit feinen Oeffnungen, während der Hals der Retorte mit einem Rückflusskühler verbunden ist.

Nun leitet man Chlor ein, ohne zunächst die Retorte zu erhitzen; lässt die anfangs sehr lebhafte Reaktion nach, so erwärmt man auf einem Volhardschen Gasofen. Das entweichende Chlorwasserstoffgas fängt man am besten in zwei mit wenig Wasser gefüllten Woulffschen Flaschen auf. Dieselben sind so verbunden, dass ein Zurücksteigen der Flüssigkeit ausgeschlossen ist. Das Einleiten des Chlors wird so

[1]) Ann. **225** (1884) 200.

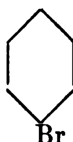
[2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

lange fortgesetzt, bis die Entwicklung von Chlorwasserstoff aufhört. Dann entfernt man den Kühler und destilliert das Hexachlorbenzol in eine mit Pappdeckel versehene Porzellanschale.

Durch Umkristallisieren aus Benzol erhält man das Hexachlorbenzol rein.

Eigenschaften: Lange, dünne Prismen vom Schmp. 226° (nach Fels[1]) 227°). Die Substanz siedet bei 326° und besitzt bei 23,5° das spez. Gew. 2,044. Sie ist unlöslich in kaltem Alkohol, sehr schwer löslich in siedendem. leichter löslich in Benzol, namentlich in kochendem.

Brombenzol,



Phenylbromid.

Brombenzol kann dargestellt werden durch direkte Bromierung von Benzol unter Anwendung von Eisenspänen als Katalysator, oder aus Anilin nach der Sandmeyerschen Reaktion.

I. Direkte Bromierung von Benzol.

Nach Henle[2]) verfährt man in folgender Weise:

Unter Kühlung mit fliessendem Wasser lässt man zu 120 ccm Benzol (Ueberschuss) und 2 g Eisenfeilspänen (als Bromüberträger) in einem mit Kühler versehenen Bromierungskolben 50 ccm Brom langsam zutropfen (s. Figur). Nach einigen Minuten beginnt lebhafte Entwicklung von Bromwasserstoff, der in Wasser aufgefangen wird. Das Rohr muss ca. 1 cm über dem Flüssigkeitsspiegel enden. Nach etwa 1 Stunde wird die zuletzt träge Reaktion durch kurzes Erwärmen im Wasserbade beendet. Man schüttelt nun mit Wasser, dann mit verdünnter Natronlauge und wieder mit Wasser aus, trocknet mit geschmolzenem Chlorkalzium und destilliert mit einem Fraktionieraufsatz. Die bei 140—170° übergehende Fraktion liefert bei erneuter Destillation 95 g Monobrombenzol vom Sdp. 154—160°. Der Rückstand ist p-Dibrombenzol.

Anstatt des oben skizzierten Rundkolbens mit angeschmolzenem, aufwärts gerichtetem Rohr lässt sich auch ein kurzhalsiger Kolben verwenden, in den man ein Aufsatzrohr nach Anschütz (s. Figur) mittels eines Korkstopfens einsetzt.

[1]) Z. Kryst. **32**, 367.

[2]) Anleitung f. d. org. präp. Praktikum. Leipzig 1909. Akad. Verlagsgesellschaft.

II. Darstellung nach der Sandmeyerschen Methode.

Zur Ueberführung von Anilin in Brombenzol empfiehlt sich folgendes Verfahren von H. Erdmann [1])

400 g Kupferdrehspäne werden mit 500 ccm Wasser übergossen und mit 135 ccm Brom versetzt, wobei eine energische Einwirkung nicht stattfindet; diese tritt erst ein, wenn man etwas festes Bromkalium zu-

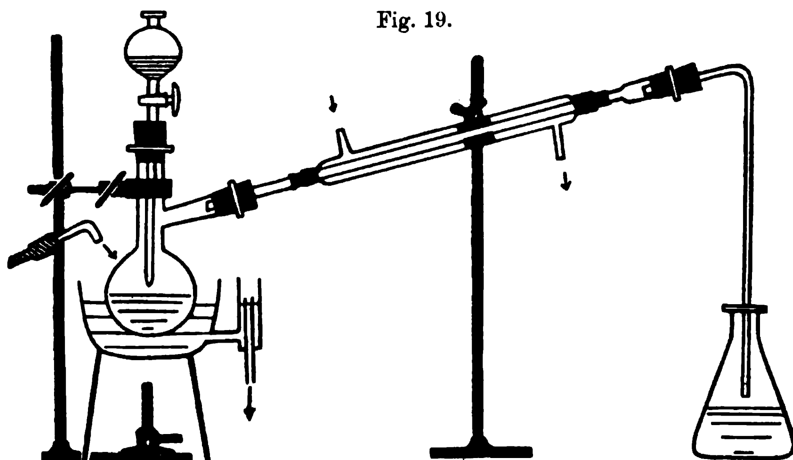
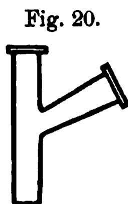


Fig. 19.

gibt. Man verhindert durch äussere Kühlung mit Wasser die Verflüchtigung des ins Sieden geratenden Broms und gibt grössere Mengen von Bromkalium, im ganzen 600 g, erst dann zu, wenn die anfangs sehr heftige Reaktion nachlässt. Das zunächst entstandene Kupferbromid reduziert sich leicht und unter spontaner Erwärmung zu Bromür, welches in Verbindung mit dem Bromkalium in Lösung bleibt. Um die Reduktion zu vervollständigen, gibt man noch 125 ccm Schwefelsäure und 125 ccm Wasser zu und kocht etwa eine Viertelstunde am Rückflusskühler, bis eine Probe der braunen undurchsichtigen Flüssigkeit durch Wasser weiss und vollständig gefällt wird.

Fig. 20.



Während die Kupferbromürlösung am Rückflusskühler erhitzt wird, bereitet man sich nach folgender Vorschrift eine Lösung von Diazobenzolsulfat: 460 g Anilin werden in eine Mischung von 350 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 2 Liter Wasser eingetragen; der entstandene dicke Brei von Anilinsulfat wird nach dem Wiedererkalten mit 3 Liter Wasser verdünnt. Man gibt dann noch 4 kg fein zerschlagenes Eis hinzu und lässt, sobald die Temperatur auf 0^{0} gesunken

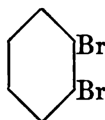
[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

ist, unter tüchtigem Umrühren eine Lösung von 340 g Natriumnitrit in 3 Liter Wasser einlaufen. Sobald die Diazolösung auch nach 5 Minuten langem Stehen Jodkaliumstärkepapier noch kräftig blau färbt, ist die Operation beendet.

Ohne irgend Zeit zu verlieren, gibt man dann die einstweilen etwas erkaltete Kupferbromürlösung noch lauwarm — wollte man sie völlig erkalten lassen, so würde sie zu einem Kristallbrei erstarren — in einen Tontopf von etwa 20 Liter Inhalt, spült mit etwas Wasser nach und lässt sofort die Diazolösung durch ein weites, wassergefülltes Heberrohr in dickem Strahl einlaufen, indem man mit einem Holzlöffel kräftig umrührt, solange die Stickstoffentwicklung noch lebhaft ist. Dann deckt man das Gefäss zu, damit die Reaktion sich bis zum nächsten Tage vollendet und das anfangs beständig durch die starke Gasentwicklung an die Flüssigkeitsoberfläche getriebene Brombenzol Zeit hat, sich als schwere Oelschicht am Boden zu sammeln. Man lässt dann durch einen Heber die wässerige Flüssigkeit ablaufen, füllt den Rückstand in einen verschliessbaren Porzellantopf und destilliert mit gespanntem Dampf. Man trennt die Oelschicht im Scheidetrichter vom Wasser, wäscht mit verdünnter Natronlauge und destilliert das über gepulvertem Aetzkali getrocknete Brombenzol aus einem Kolben, den man mit einem mit Glasperlen gefüllten Siedeaufsatz versehen hat.

Eigenschaften: Farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 155° siedet und bei 20° das spez. Gew. 1,493 besitzt.

o-Dibrombenzol,



1,2-Dibrombenzol.

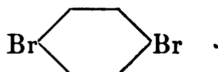
Nach Hosäus[1]) löst man 10 g o-Dibromanilin in kaltem Alkohol, fügt 1 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu und versetzt mit 3 g Aethylnitrit. Die kristallinische Ausscheidung von Dibromanilinsulfat verschwindet und die Mischung färbt sich intensiv rot. Man erwärmt am Rückflusskühler, wobei ganz langsam Gasentwicklung eintritt, und kocht längere Zeit zur Vollendung der Reaktion. Wenn die Gasentwicklung aufhört, verdünnt man die alkoholische Lösung mit viel Wasser, extrahiert das ausgeschiedene Oel mit Aether, trocknet die ätherischen

[1]) Monatsh. **14** (1893) 325.

Auszüge mit Chlorkalzium und fraktioniert das nach dem Abdestillieren des Aethers hinterbleibende Oel.

Eigenschaften: Eigentümlich riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 224° siedet, bei —5° erstarrt und dann bei —1° schmilzt.

p-Dibrombenzol,



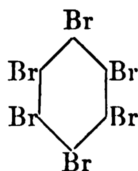
1,4-Dibrombenzol.

Die Darstellung von p-Dibrombenzol geschieht zweckmässig nach der folgenden Vorschrift von H. Erdmann [1]:

In eine trockene, zweihalsige Woulffsche Flasche bringt man 100 g Benzol und einige Gramme wasserfreies Eisenbromür, und lässt durch einen zur feinen Spitze ausgezogenen Tropftrichter 135 ccm Brom zufliessen. Man stellt zu Anfang die Flasche in kaltes Wasser, um der stattfindenden starken Erwärmung und Verflüchtigung des Benzols zu begegnen. Das entweichende Bromwasserstoffgas wird durch Wasser absorbiert. Sobald die Gasentwicklung langsam zu werden beginnt, erwärmt man das die Flasche umgebende Wasser und erhitzt langsam zum Sieden. Den geschmolzen in der Flasche hinterbleibenden Rückstand giesst man in eine Retorte und destilliert. Das zu weissen Kristallen erstarrende Destillat, welches etwas flüssiges Monobrombenzol und o-Dibrombenzol enthält, wird abgepresst und mit eingesenktem Thermometer nochmals destilliert, wobei die Hauptmenge zwischen 215 bis 220° übergeht. Dieselbe wird aus dem gleichen Gewicht heissen Alkohols umkristallisiert. Man erhält etwa 110 g reines Dibrombenzol.

Eigenschaften: Weisse, monokline Prismen oder Blätter, die bei 89° schmelzen. Sdp. 219°.

Hexabrombenzol,



Perbrombenzol.

Nach Scheufelen [2] verfährt man folgendermassen:

Eine tubulierte, mit Lehm beschlagene Retorte mit Rückfluss-

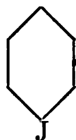
[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.
[2]) Ann. 231 (1885) 189.

kühler wird mit 100 ccm Benzol und 10 g wasserfreiem Eisenchlorid beschickt. In den Tubus der Retorte wird mit Hilfe einer Asbestschnur ein Tropftrichter eingedichtet. Durch diesen Trichter lässt man 410 ccm Brom ganz allmählich zutropfen. Anfangs erfolgt lebhafte Bromwasserstoffentwicklung; sobald dieselbe nachlässt, erhitzt man die Retorte auf einem Volhardschen Gasofen so lange, bis die Entwicklung von Bromwasserstoff aufgehört hat. Nun entfernt man den Kühler und destilliert bei starker Flamme das entstandene Perbrombenzol in eine mit Deckel (aus Packpapier) versehene Porzellanschale über. Der während der Reaktion entstehende Bromwasserstoff wird durch ein Glasrohr vom oberen Ende des Kühlers durch zwei wenig Wasser enthaltende Woulffsche Flaschen geleitet. Letztere sind so verbunden, dass ein Zurücksteigen der Flüssigkeit unmöglich ist.

Das Rohprodukt wird mit Alkohol ausgezogen und aus Toluol umkristallisiert.

Eigenschaften: Nadeln (aus Toluol), die oberhalb 315° schmelzen. Fast unlöslich in kochendem Alkohol, schwer löslich in Toluol, Chloroform, Benzol.

Jodbenzol,



Phenyljodid.

Jodbenzol lässt sich durch Umsetzung von Benzoldiazoniumchlorid mit Jodkalium in der bekannten Weise darstellen. Nach H. Erdmann[1]) ist es jedoch vorzuziehen, die Umsetzung in Gegenwart von Kupferjodür (Sandmeyersche Reaktion) vorzunehmen. Man verfährt dabei folgendermassen:

80 g Kupferdrehspäne werden mit 200 ccm Wasser übergossen und mit 127 g fein zerriebenem Jod versetzt, wobei eine energische Einwirkung zunächst nicht stattfindet. Diese tritt erst ein, wenn man etwas festes Jodkalium zusetzt. Unter äusserer Kühlung mit Wasser gibt man nach und nach 170 g Jodkalium zu, dann kocht man noch etwa eine halbe Stunde am Rückflusskühler.

Während die Kupferjodürlösung am Rückflusskühler erhitzt wird, bereitet man sich nach folgender Vorschrift eine Lösung von Diazobenzolsulfat:

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

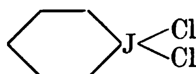
170 g Anilin werden in eine Mischung von 150 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 800 ccm Wasser eingetragen; der entstandene dicke Brei von Anilinsulfat wird nach dem Wiedererkalten mit 1200 ccm Wasser verdünnt. Man gibt dann noch 1 kg fein geschlagenes Eis hinzu und lässt, sobald die Temperatur auf 0° gesunken ist, unter tüchtigem Umrühren eine Lösung von 130 g Natriumnitrit in 1 Liter Wasser einlaufen. Sobald die Diazolösung auch nach fünfminutenlangem Stehen Jodkaliumstärkepapier noch kräftig blau färbt, ist die Operation beendet.

Ohne irgend Zeit zu verlieren, giesst man dann das einstweilen etwas erkaltete Kupferjodürjodkalium noch lauwarm in einen Tontopf von etwa 12 Liter Inhalt, spült mit etwas Wasser nach und lässt sofort die Diazolösung durch ein weites, wassergefülltes Heberrohr in dickem Strahle einlaufen, indem man mit einem Holzlöffel kräftig umrührt, solange die Stickstoffentwicklung noch lebhaft ist. Darauf deckt man das Gefäss zu, damit die Reaktion sich bis zum nächsten Tage vollende und das anfangs beständig durch die starke Gasentwicklung an die Flüssigkeitsoberfläche getriebene Jodbenzol Zeit hat, sich als schwere Oelschicht am Boden zu sammeln. Man lässt dann die wässerige Flüssigkeit durch einen Heber ablaufen, giesst den Rückstand in einen Kolben und destilliert mit Wasserdampf. Man trennt die Oelschicht im Scheidetrichter vom Wasser, wäscht mit verdünnter Natronlauge und destilliert das über grob gepulvertem Aetzkali getrocknete Jodbenzol aus einem Kolben, den man mit einem mit Glasperlen gefüllten Siedeaufsatz versehen hat.

Durchaus notwendig für das gute Gelingen der Reaktion ist es, die Diazolösung sofort in die Kupferjodürlösung einlaufen zu lassen, bevor sie sich zu zersetzen beginnt.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, welche bei 188—190° siedet und bei 15° das spez. Gew. 1,833 besitzt.

Phenyljodidchlorid,



Jodbenzoldichlorid.

Phenyljodidchlorid wird in einfacher Weise nach einer Methode von Willgerodt[1]) erhalten. Man leitet in eine Mischung von 10 g Jodbenzol und 40 g Chloroform Chlorgas ein. Schon nach kurzer Zeit erstarrt die ganze Masse zu einem Brei von Nadeln. Man saugt die

[1]) J. prakt. Chem. (2) **33** (1886) 154.

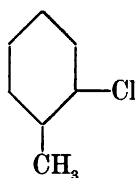
Substanz ab, wäscht mit etwas Chloroform aus und lässt zwischen Filtrierpapier bei gewöhnlicher Temperatur trocknen. Durch Umkristallisieren aus Chloroform erhält man die Verbindung in schönen Kristallen.

Phenyljodidchlorid wird in Flaschen mit gut schliessenden Glasstöpseln aufbewahrt.

Eigenschaften: Gelbe Nadeln, die langsam schon bei 80°, rasch bei 115—120° unter Abgabe von Chlor zerfallen. In Chloroform, Benzol und Eisessig ist die Substanz in der Wärme leicht löslich; beim Erkalten kristallisiert sie unverändert wieder aus; sehr wenig löslich in Petroläther, Schwefelkohlenstoff und in Aether. In warmem Alkohol löst sie sich nur unter Zersetzung.

Phenyljodidchlorid ist ein starkes Oxydationsmittel; es scheidet aus einer wässerigen Jodkaliumlösung sofort Jod aus; auch aus Jodmethyl und Jodäthyl macht es Jod frei.

o-Chlortoluol,



1-Methyl-2-chlor-benzol.

Für die Darstellung von o-Chlortoluol gibt H. Erdmann[1]) folgende Vorschrift:

Zunächst stellt man eine Kupferchlorürlösung her, indem man 440 g Kupferchlorid, 210 g Kupfer, 1840 ccm rohe Salzsäure und 370 ccm Wasser in einem 4 Liter haltenden Kolben mischt und die anfangs dunkel schwarzgrüne Flüssigkeit bis zum Hellwerden erhitzt. Während diese Lösung im lose bedeckten Kolben erkaltet, wird die Diazotierung von o-Toluidin vorgenommen.

Man rührt 1100 ccm Salzsäure langsam in ein Gemisch von 1 kg o-Toluidin und 1 Liter Wasser ein und giesst das Ganze nach dem Erkalten in 6 Liter Wasser. Hierauf werden noch $1^1/_2$ Liter Salzsäure und 7 kg fein zerschlagenes Eis zugegeben. Sobald die Temperatur auf etwa 0° gesunken ist, lässt man in die in einem Holzbottich oder Tontopf befindliche Flüssigkeit unter tüchtigem Umrühren eine Lösung von 640 g Natriumnitrit in 5 Liter Wasser zufliessen. Sollte nach dem Ein-

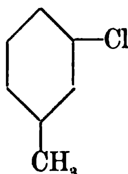
[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

fliessen der Nitritlösung Jodkaliumstärkepapier sich nicht bläuen, so ist noch ein wenig Nitrit hinzuzufügen.

Die mit 1 kg Eis auf 0° gebrachte Kupferchlorürlösung gibt man in einen 30 Liter fassenden Topf und lässt nun die Diazolösung in ziemlich raschem Strome einlaufen, während man mit einem Holzlöffel gut umrührt. Anfangs erstarrt die Masse zu einer rotbraunen Kupferverbindung, bis die Temperatur auf 27° gestiegen ist, dann findet Zersetzung statt, die feste Verbindung verschwindet und es scheidet sich ein Oel ab, das man von der übrigen Flüssigkeit trennt und mit Wasserdampf abtreibt. Man erhält 920 g Rohchlortoluol. Um es von mitentstandenem Kresol und färbenden Beimengungen zu befreien, wird es zunächst zweimal mit 250 ccm einer 10proz. Natronlauge gewaschen; danach lässt man es mit gepulvertem Aetznatron über Nacht stehen. Nun wird das durch diese Behandlung auf 896 g reduzierte Chlortoluol aus einem Kolben mit einem nicht zu kurzen Linnemannschen Siedeaufsatz, den man mit Glasperlen gefüllt hat, der fraktionierten Destillation unterworfen. Bis 150° gehen 31 g, von 150—160°: 832 g, über 160°: 33 g über. Nochmalige Fraktion ergiebt: bis 156°: 22 g, von 156—160°: 820 g, über 160°: 28 g; das sind 82% von angewendetem Orthotoluidin oder 70% der Theorie an zwischen 156—160° siedendem Chlortoluol.

Eigenschaften: Wasserhelles Oel, welches bei 157° siedet.

m-Chlortoluol,



1-Methyl-3-chlorbenzol.

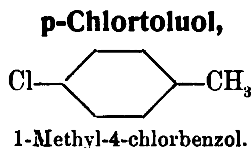
Nach H. Erdmann[1]) verfährt man folgendermassen: Man mischt 500 g rohes m-Chlor-p-Toluidin mit 300 ccm konzentrierter Salzsäure und 4 Liter Wasser und lässt in die durch Eis gut abgekühlte Lösung eine Lösung von 200 g Natriumnitrit in 2 Liter Wasser rasch unter gutem Umrühren einlaufen. Diese Diazolösung lässt man in eine gut gekühlte Lösung von 1350 g kristallisiertem Zinnchlorür in 1200 ccm konzentrierter Salzsäure unter Umrühren einfliessen. Wenn dabei eine Stickstoffentwicklung eintritt, liegt dies meistens an mangelhafter Kühlung. Nach kurzem Stehen lässt man die salzsaure Hydrazinlösung

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

aus einem Tropftrichter in eine siedende Lösung von 1500 g kristallisiertem Kupfervitriol in 1 Liter Wasser, die sich in einem mit Kühler verbundenem Kolben von 5 Liter Inhalt befindet, einfliessen. Mit dem Wasser destilliert m-Chlortoluol über, das man mit dem Scheidetrichter trennt, mit gepulvertem Aetzkali trocknet und destilliert.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 156°. Spez. Gew. 1,072 (bei 20°).

p-Chlortoluol,



1-Methyl-4-chlorbenzol.

Die Darstellung von p-Chlortoluol erfolgt zweckmässig nach folgender Vorschrift von H. Erdmann[1]:

In einem 4 Liter fassenden Kolben kocht man 440 g kristallisiertes Kupferchlorid mit 210 g Kupferdrehspänen, 1840 ccm roher Salzsäure und 370 ccm Wasser bis zum Hellwerden der anfangs dunkel schwarzgrünen Flüssigkeit.

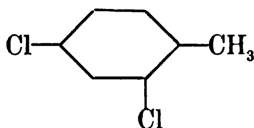
Sobald diese Kupferlösung hell geworden ist, trägt man in ein Gemisch von 1 kg technischem p-Toluidin mit 1 Liter Wasser 1100 ccm rohe Salzsäure unter Umrühren ein, verdünnt mit 6 Liter Wasser und gibt die so erhaltene, nicht mehr zu warme Lösung in einen Holzbottich oder Tontopf von etwa 25 Liter Inhalt. Hier werden der Lösung noch $1^1/_2$ Liter rohe Salzsäure und 7 kg fein zerschlagenes Eis zugegeben. Sobald die Temperatur der Lösung auf 0° gesunken ist, lässt man unter gutem Umrühren eine Lösung von 640 g technischem Natriumnitrit in 5 Liter Wasser in dickem Strahle aus einem Heber rasch einfliessen. Dabei darf das Eis in der Flüssigkeit nie ganz verschwinden und die Temperatur soll stets unter + 10° bleiben. Diese Diazolösung, die Jodkaliumstärkepapier deutlich blau färben muss, lässt man nun ohne Verzug in dickem Strahle zu der Kupferchlorürlösung zulaufen, die (auf etwa 50° abgekühlt) sich in einem Topf von etwa 30 Liter Inhalt befindet, und rührt dabei gut um. Das zunächst ausfallende p-Diazotoluolkupferchlorür zersetzt sich bei einer Temperatur von 30—40° schnell unter kräftiger Stickstoffentwicklung, und es scheidet sich ein schweres, bräunliches Oel ab; man lässt den zugedeckten Topf bis zum nächsten Tage stehen, lässt mittels eines Hebers die wässerige Flüssigkeit ablaufen und destilliert das Chlortoluol aus einem mit doppelt tubuliertem Deckel versehenem Porzellantopf mit schwach gespanntem Wasserdampf. Man erhält 1026 g rohes p-Chlortoluol, das

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

man zur weiteren Reinigung zweimal mit je 250 ccm einer 10proz. Natronlauge wäscht, mit gepulvertem Aetzkali eine Nacht stehen lässt und dann fraktioniert. Man erhält 950 g zwischen 158 und 162° siedendes p-Chlortoluol.

Eigenschaften: Farbloses, bei 160—161° siedendes Oel vom spez. Gew. 1,073 (bei 27°). In einer Kältemischung erstarrt es zu grossen, weissen, blätterigen Kristallen, die bei 6,5° schmelzen.

2,4-Dichlortoluol,



1-Methyl-2,4-dichlorbenzol.

H. Erdmann[1]) gibt folgende Vorschrift:

200 g Kupferchlorid werden in 1 Liter Salzsäure (spez. Gew. 1,175) gelöst und mit 150 g Kupferspänen bis zur Entfärbung gekocht. Dann löst man 1 kg Metatoluylendiaminchlorhydrat in 1 Liter Wasser unter Zusatz von 1 Liter Salzsäure, giesst beide Lösungen zusammen in einen grossen irdenen Topf und lässt in das heisse Gemisch etwa 9 Liter einer 10 proz. Natriumnitritlösung in dünnem Strahle unter beständigem Umrühren so lange einlaufen, als das Nitrit noch unter kräftiger Stickstoffentwicklung verbraucht wird. Beim Stehen setzt sich das Dichlortoluol als schweres schwarzes Oel zu Boden. Es wird nach Abheben der überstehenden Flüssigkeit mit Wasserdampf destilliert. Das übergehende Rohprodukt enthält noch phenolartige Körper und ist von Azoverbindungen rot gefärbt. Man wäscht es mit Natronlauge, trocknet mit festem Aetzkali unter Erwärmen und destilliert. Sollte das Destillat noch eine gelbliche Farbe besitzen, so muss es nochmals mit Aetzkali behandelt werden. Bei einer zweiten Destillation geht dann das Dichlortoluol vollständig wasserhell bei 196—197,5° über.

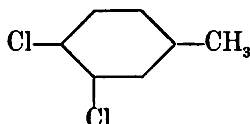
Ausbeute 370 g reines Dichlortoluol (45% der Theorie).

Wegen der Empfindlichkeit der Diamine gegen salpetrige Säure kann man im obigen Fall nicht so verfahren, dass man zuerst die Diazoverbindung herstellt und dann erst diese auf Kupferchlorür einwirken lässt.

Eigenschaften: Wasserhelle, stark lichtbrechende, toluolartig riechende Flüssigkeit vom Sdp. 196—197,5° und vom spez. Gew. 1,246 (bei 20°, bezogen auf Wasser von 20°).

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

3,4-Dichlortoluol,



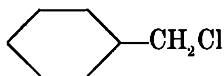
1-Methyl-3,4-dichlorbenzol.

Nach H. Erdmann[1]) werden 340 g Kupferchlorid in 1480 ccm roher Salzsäure vom spez. Gew. 1,175 gelöst und mit 200 g Kupferdrehspänen bis zur Entfärbung gekocht. Dann löst man 700 g rohes m-Chlor-p-Toluidin-Chlorhydrat in 7 Liter Wasser und 400 ccm konzentrierter Salzsäure, kühlt durch Einwerfen von 3 kg gestossenem Eis auf 0° ab und lässt eine Lösung von 275 g Natriumnitrit in 3 Liter Wasser in dünnem Strahl unter beständigem Umrühren einlaufen. Diese Diazolösung giesst man in dickem Strahle zu der noch warmen Kupferchlorürlösung, die man in einen grossen irdenen Topf gegossen hat. Es beginnt eine lebhafte Stickstoffentwicklung, und bis zum nächsten Tag setzt sich das Dichlortoluol als schweres, schwarzes Oel zu Boden. Man hebt die überstehende wässerige Flüssigkeit ab und destilliert das Oel mit Wasserdampf. Das überdestillierte Rohprodukt wäscht man mit Natronlauge, trocknet mit festem Aetzkali unter Erwärmen und destilliert. Sollte das Destillat noch eine gelbliche Farbe besitzen, so muss es noch einmal mit Aetzkali behandelt werden.

Die Ausbeute ist gut.

Eigenschaften: Stark lichtbrechende, farblose, bewegliche Flüssigkeit, deren Siedepunkt unter 741 mm Druck bei 200,5° liegt. Spez. Gew. 1,251 (bei 20°, bezogen auf Wasser von 20°).

Benzylchlorid,



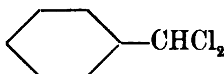
Die Darstellung von Benzylchlorid im Laboratorium ist nicht lohnend.

Eigenschaften: Farblose, stechend riechende und die Augen stark angreifende Flüssigkeit vom Sdp. 176°. Geht bei längerem Kochen mit 30 Teilen Wasser nahezu vollständig über in Benzylalkohol und Salzsäure.

---

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

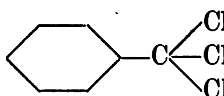
Benzalchlorid,



Benzalchlorid wird billig von der Grosstechnik geliefert,

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 213° und vom spez. Gew. 1,295 (bei 16°). Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 140—160° in Benzaldehyd und Salzsäure über.

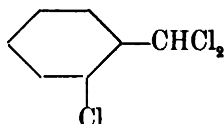
Benzotrichlorid,



Benzotrichlorid wird grosstechnisch dargestellt, so dass seine Gewinnung im Laboratorium nicht rationell ist.

Eigenschaften: Flüssigkeit vom Sdp. 213°; Schmp. —22,5°; spez. Gew. 1,38 (bei 14°). Wird von siedendem Wasser ziemlich rasch in Benzoesäure verwandelt.

o-Chlorbenzalchlorid,



Nach H. Erdmann[1]) wird ein mit 750 g völlig trockenem Ortho-Chlortoluol (s. dort) und 23 g Phosphorpentachlorid beschickter Kolben von $1^1/_2$—2 Liter Inhalt in einem hellen Raume im Oelbade auf 150 bis 180° erhitzt. Nur der untere Teil des Kolbens darf in das Oel eintauchen, damit von oben her genügend Licht in den Kolben fällt. Mittels eines Glasrohres, dessen unteres Ende eine mit vielen Löchern versehene Kugel bildet, leitet man nun einen recht kräftigen trockenen Chlorstrom durch das Chlortoluol. Ein nicht zu kleiner Rückflusskühler kondensiert die fortgerissenen Dämpfe, während die gebildete Salzsäure und etwa der Reaktion entgangenes Chlorgas in vorgelegten Absorptionsgefässen mit Wasser und Natronlauge unschädlich gemacht werden. Wenn das Gewicht des Kolbens um 380—400 g zugenommen hat, unterbricht man die Chlorierung und fraktioniert eine kleine Probe des nur schwach gelb gefärbten Reaktionsproduktes.

Wenn diese zwischen 226 und 236° übergeht, ist die Operation beendet und gelungen.

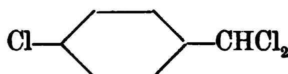
[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

Man fraktioniert nun und fängt das zwischen 227 und 230° Siedende gesondert auf.

Für die Verarbeitung auf o-Chlorbenzaldehyd (s. dort) ist das Rohprodukt bereits rein genug.

Eigenschaften: Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von scharfem, brennendem Geschmack und starkem Geruch. Sdp. 227 bis 230°. Spez. Gew. 1,413 (bei 9°). Wird von Wasser sehr leicht zersetzt, und nimmt deshalb in feuchtem Zustand nach kurzer Zeit saure Reaktion an.

p-Chlorbenzalchlorid,



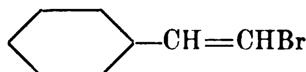
Die Chlorierung des p-Chlortoluols wird vollkommen analog derjenigen des o-Chlortoluols (s. dort) ausgeführt. Hauptbedingungen für das gute Gelingen der Chlorierung sind nach H. Erdmann auch hier: absolute Trockenheit und möglichst feine Verteilung des Chlors (Einleiten durch ein Rohr, das in eine mit vielen feinen Oeffnungen versehene Kugel endet); gute Belichtung des das Chlortoluol enthaltenden Kolbens; Anwesenheit von Phosphorpentachlorid.

Wenn eine Probe des bei der Chlorierung erhaltenen Produktes den richtigen Sdp. 234° zeigt, ist die Operation beendet. Die Substanz wird dann durch Rektifikation gereinigt.

Für die Verarbeitung zu p-Chlorbenzaldehyd (s. dort) ist das Rohprodukt bereits rein genug.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 234°.

ω-Bromstyrol,



ω-Bromstyrol kann nach folgender Vorschrift von Nef[1]) dargestellt werden: 100 g Zimtsäure werden in 500—600 g heissem Chloroform gelöst. Die Lösung wird abgekühlt, bis eben Kristalle sich abzuscheiden beginnen. Unter Umschütteln und gleichzeitigem Kühlen werden dann 108 g Brom, gelöst in 60 g Chloroform, in 2—3 Portionen rasch hinzugesetzt. Nach einigen Minuten scheidet sich das Dibromid unter bedeutender Erwärmung und geringer Bromwasserstoffentwicklung fast vollständig ab (180—190 g); das Filtrat hinterlässt nach dem Ab-

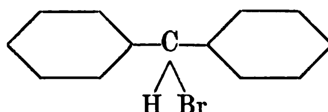
[1]) Ann. 308 (1899) 267.

destillieren des Chloroforms 18—28 g öligen Rückstand, der ebenfalls ohne weiteres zur Darstellung von Bromstyrol benutzt werden kann.

Je 200 g Dibromzimtsäure werden mit 1140 ccm 10proz. Sodalösung eine Stunde lang am Rückflusskühler auf 100° erhitzt, das gebildete ω-Bromstyrol wird mittels eines Scheidetrichters abgehoben, mit Chlorkalzium getrocknet und dann im Vakuum destilliert.

Eigenschaften: Stark wie Hyazinthen riechendes Oel, welches unter 20 mm Druck bei 108°, unter 36 mm bei 122° siedet und in einem Kältegemisch sofort erstarrt. Spez. Gew. 1,39 bei 24,8°. Brennt stark auf der Haut.

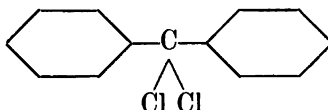
Diphenylbrommethan,



Man erhitzt nach Friedel und Bahlson[1]) Diphenylmethan im Oelbade auf 100° und lässt unter Umschütteln etwas mehr als 1 Mol. Brom zutropfen. Zur Reinigung wird das Reaktionsprodukt mehrmals in Petroläther gelöst und durch Einstellen in eine Kältemischung wieder zur Abscheidung gebracht.

Eigenschaften: Strahlige Kristalle vom Schmp. 45°. Geht beim Erhitzen bis zum Sieden (unter gewöhnlichem Druck) über in Tetraphenyläthylen.

Diphenyldichlormethan,



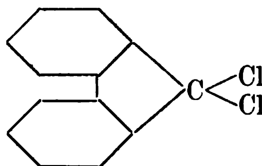
Benzophenonchlorid.

Man erhitzt nach Gattermann und H. Schulze[2]) ein Gemisch von 12 Teilen Benzophenon und 20 Teilen Phosphorpentachlorid 4 Stunden im Oelbade am Rückflusskühler auf 160°, wobei man sich zweckmässig eines Kolbens mit eingeschliffenem Kühler bedient. Dann destilliert man das entstandene Phosphoroxychlorid ab und fraktioniert den Rückstand im Vakuum.

[1]) Bull. soc. chim. **33**, 339.
[2]) Ber. **29** (1896) 2944.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, welche unter 35 mm Druck bei 201—202°, unter 30 mm bei 193°, unter 16 mm bei 172° unzersetzt siedet. (Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck tritt teilweise Zersetzung ein.) Wird von kaltem Wasser langsam, von heissem rasch zersetzt unter Bildung von Benzophenon und Salzsäure.

9,9-Dichlorfluoren,



Fluorenon-dichlorid.

Fluorenondichlorid wird am besten nach folgender Vorschrift von J. Schmidt und H. Wagner[1]) erhalten:

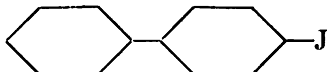
10 g Fluorenon werden mit 20 g Phosphorpentachlorid innig verrieben; das Gemisch wird in einen Erlenmeyerkolben gebracht, und dieser mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen, der ein nach abwärts gebogenes Glasrohr trägt. Der Kolben wird in ein auf 160° erhitztes Oelbad gebracht, wobei sogleich Reaktion eintritt. Es ist besonders hervorzuheben, dass das Oelbad bereits die Temperatur 160° haben muss, wenn man den Kolben einführt. Wird dies nicht beachtet, und bringt man den Kolben in ein Oelbad von gewöhnlicher Temperatur, das allmählich auf 160° erhitzt wird, so ist die Ausbeute an 9,9-Dichlorfluoren nur gering, da wesentliche Mengen des symm. Dibiphenylendichloräthans entstehen. Man erhitzt nun die Masse im Oelbade so lange auf 160°, bis durch das aufgesetzte Rohr kein Phosphoroxychlorid mehr abdestilliert, was nach ca. 20 Minuten der Fall ist. Nun entfernt man den Kolben aus dem Oelbade, lässt erkalten und fügt zur Reaktionsmasse Wasser, um die in ihr enthaltenen Phosphorchloride zu zersetzen. Das Reaktionsprodukt bleibt dabei als feste Masse zurück, wird abgesaugt und auf Ton getrocknet. Das so erhaltene Reaktionsprodukt ist schwach gelb gefärbt. Man nimmt es zur Reinigung in Aether auf, filtriert von geringen Mengen ungelöster Substanz ab und lässt die ätherische Lösung im Vakuum allmählich verdunsten oder bringt sie durch Eintauchen in Eis-Kochsalz zur Kristallisation. Die Kristalle werden abgesaugt, mit wenig eiskaltem Aether gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

---

[1]) Ber. **43** (1910) 1798.

Eigenschaften: Schneeweisse, quadratische Säulen vom Schmp. 99°. Die Substanz ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird sie, wenn rein, mit prachtvoll violetter Farbe gelöst, während das Rohprodukt eine grüne Lösung gibt. Beim Liegen an feuchter Luft zersetzt sie sich langsam unter Bildung von Fluorenon und Chlorwasserstoff.

p-Jodbiphenyl,

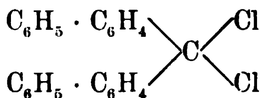


Man verfährt nach Schlenk und Weickel[1]) folgendermassen: Man diazotiert die Suspension von 60 g Amidobiphenylchlorhydrat in verdünnter Salzsäure und giesst die erhaltene Lösung in eine konzentrierte Lösung von 100 g Jodkalium, lässt das Gemisch mehrere Stunden stehen und erhitzt schliesslich etwa 20 Minuten auf dem Wasserbade; dabei nimmt die anfangs dunkelbraune voluminöse Masse eine gelbe Farbe an. Man saugt das Reaktionsprodukt ab, wäscht es mit Bisulfit, verdünnter Natronlauge und zuletzt mit Wasser aus und kristallisiert es schliesslich aus Eisessig um. Zur vollkommenen Reinigung destilliert man die Verbindung im Vakuum.

Ausbeute 65 g Jodbiphenyl.

Eigenschaften: Gelbe Kristalle vom Schmp. 112°. Sdp. 222° (bei 40 mm Druck). Ziemlich leicht löslich in Benzol, weniger in Eisessig und in Aether.

Dibiphenyldichlormethan,



Dibiphenylketonchlorid.

Man erhitzt nach Schlenk und Racky[2]) Diphenylbenzophenon mit einem geringen Ueberschuss von Phosphorpentachlorid 1 Stunde lang am Rückflusskühler auf 150°. (Dabei ist es wichtig, den Kolben mit der Substanz in ein schon vorher auf 150—160° angeheiztes Oelbad zu bringen, nicht aber in ein kaltes, das erst langsam auf die angegebene Temperatur gebracht wird. In letzterem Falle läuft man nämlich, besonders bei Anwendung von grösseren Portionen, Gefahr, dass die ganze Substanz zu einer violetten, zähen Schmiere wird, aus der sich

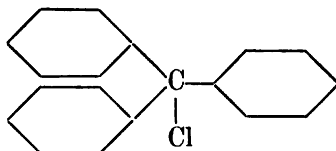
[1]) Ann. **368** (1909) 303.

[2]) Ann. **394** (1912) 215; Bornhard, Dissertation, München 1918.

das Dichlorid des Ketons nur mühsam und in schlechter Ausbeute isolieren lässt.) Dann destilliert man das gebildete Phosphoroxychlorid ab und kristallisiert den Rückstand aus Ligroin (Sdp. 65—75 °) um.

Eigenschaften: Lange weisse Nadeln vom Schmp. 136 °. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt die Verbindung eine tiefe Blaufärbung, mit Phenol eine intensive Violettfärbung. Beim Liegen an feuchter Luft zersetzt sie sich allmählich unter Zurückbildung des Ketons.

Triphenylchlormethan,



Für die Darstellung von Triphenylchlormethan hat Gomberg[1]) folgende vorzügliche Methode ausgearbeitet:

130 g Tetrachlorkohlenstoff und 500 g Benzol (die Flüssigkeiten müssen über Chlorkalzium scharf getrocknet und sorgfältig fraktioniert sein) bringt man in einen mit langem Rückflusskühler und Aufsatz nach Anschütz (s. Fig. 20, S. 400) versehenen Rundkolben und trägt in Portionen von ca. 10 g 150 g wasserfreies Aluminiumchlorid ein, das man direkt vorher in einer warmen Reibschale pulvert. Es tritt stürmische Reaktion ein. Nachdem alles Chlorid zugefügt ist, wird die Mischung noch ungefähr eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Die nächste Operation, das Zersetzen des Aluminiumchlorides, erfordert gewisse Vorsichtsmassregeln. Die abgekühlte Mischung wird in dünnem Strahl auf eine grosse Menge zerstossenen Eises ausgegossen, wobei die das Eis enthaltende Schale durch eine Kältemischung gekühlt wird. Das Zufügen des Reaktionsproduktes muss langsam und unter stetem Umrühren erfolgen. Von Zeit zu Zeit fügt man auch etwas Benzol hinzu, um das Triphenylchlormethan in Lösung zu halten. Nachdem alles eingetragen ist, trennt man im Scheidetrichter die Benzollösung vom Eis und Wasser und schüttelt sie je einmal mit salzsäurehaltigem Wasser sowie mit reinem Wasser durch, wobei es ratsam ist, die Flüssigkeiten nicht länger als irgend nötig miteinander in Berührung zu lassen. Dann wird die Benzollösung über Chlorkalzium gut getrocknet und auf dem Wasserbade so weit als möglich konzentriert. Beim Abkühlen scheidet sich die Hälfte an reinem Triphenylchlormethan in grossen Kristallen ab. Diese werden abfiltriert und ein- oder zweimal mit trockenem Aether gewaschen, in welchem das Chlorid nicht sehr löslich ist. Das Filtrat wird zunächst unter gewöhn-

[1]) Ber. **33** (1900) 3147.

lichem Druck auf dem Wasserbade konzentriert und dann im Vakuum so weit als irgend möglich vom Benzol befreit. Die zurückbleibende, sehr konzentrierte Lösung wird mit trockenem Aether vermischt, wodurch eine neue erhebliche Menge der Chlorverbindung gefällt wird. Diese wird wie die erste Portion behandelt und ist ebenso rein, wenn sie auch eine leicht rötliche Färbung behält. Die Mutterlauge wird wiederum zunächst durch Erhitzen unter gewöhnlichem Druck vom Aether befreit und dann unter vermindertem Druck weiter konzentriert. Hiebei entsteht noch eine dritte Portion Kristalle.

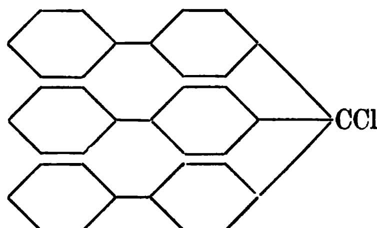
Auf diese Weise lässt sich das Triphenylchlormethan sowohl von färbenden Bestandteilen als auch von Triphenylkarbinol befreien, welche beide in Aether leicht löslich sind.

Ausbeute 70—85% der Theorie.

Aus Triphenylkarbinol erhält man leicht Triphenylchlormethan, indem man das Karbinol in Benzol löst, $^1/_4$ seines Gewichtes Azetylchlorid hinzufügt und unter Fernhalten von Luftfeuchtigkeit die Lösung mit Chlorwasserstoff sättigt. Nach einstündigem Stehen wird $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, dann das Benzol usw. abdestilliert und der Rückstand aus wenig trockenem Benzol umkristallisiert.

Eigenschaften: Kristalle vom Schmp. 108—112°. Zersetzt sich beim Liegen an feuchter Luft unter Bildung von Triphenylkarbinol und Salzsäure; unter Feuchtigkeitsausschluss beständig. Beim Behandeln mit Alkohol bildet sich rasch Triphenylkarbinoläther. Ziemlich reichlich löslich in Benzol, weniger in Aether und Ligroin.

Tribiphenylchlormethan,

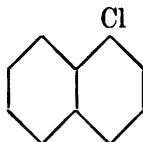


Zur Darstellung von Tribiphenylchlormethan kocht man nach Schlenk und Weickel[1]) 10 g Tribiphenylkarbinol (s. dort) mit 100 g Azetylchlorid unter Zusatz von soviel Benzol, dass eine glatte Lösung entsteht, eine Stunde lang am Rückflusskühler, destilliert dann das Azetylchlorid und Benzol ab, löst den Rückstand in wenig Benzol und fällt das Chlorid durch Zusatz von Aether aus.

Eigenschaften: Weisse Nadeln vom Schmp. 195°. Leicht löslich in Benzol, sehr wenig löslich in Aether und Ligroin.

[1]) Ann. **368** (1909) 295.

α-Chlornaphthalin,



1-Chlornaphthalin.

Naphthalin lässt sich unter Anwendung von Ferrichlorid als Katalysator leicht chlorieren. Allein das Produkt ist nie ganz frei von β-Chlornaphthalin. H. Erdmann[1]) empfiehlt deshalb, vom α-Naphthylamin auszugehen, das selbst nur in technisch reinem Zustand doch ein nahezu absolut reines α-Chlornaphthalin liefert, weil das vorhandene β-Naphthylamin sich merkwürdigerweise nach der Sandmeyerschen Methode nicht glatt in β-Chlornaphthalin überführen lässt. Er gibt folgende Vorschrift:

Zunächst stellt man sich eine Kupferchlorürlösung her, indem man 220 g kristallisiertes Kupferchlorid mit 105 g Kupferdrehspänen, 920 ccm roher Salzsäure und 185 ccm Wasser in einem 2 Liter fassenden Kolben erhitzt, bis die anfangs dunkel schwarzgrüne Flüssigkeit ganz hell geworden ist. Während diese Lösung im lose bedeckten Kolben abkühlt, wird die Diazotierung des α-Naphthylamins vorgenommen. 600 ccm rohe Salzsäure werden in ein Gemisch von 700 g fein gepulvertem α-Naphthylamin und 500 ccm Wasser eingerührt und der erhaltene, nicht mehr zu warme Brei von salzsaurem α-Naphthylamin mit 5 Liter kaltem Wasser in einen Holzbottich oder einen Tontopf von etwa 15 Liter Inhalt hineingespült. Hier werden der Lösung noch 800 ccm rohe Salzsäure und 3,5 kg fein zerschlagenes Eis zugegeben.

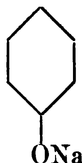
Man überzeugt sich, dass die Temperatur der Flüssigkeit 0^{0} oder darunter beträgt, während noch viel überschüssiges Eis in der Masse herumschwimmt, und lässt eine Lösung von 320 g technischem Natriumnitrit (98—99proz.) in 2,5 Liter Wasser unter gutem Umrühren in dickem Strahle aus der Aspiratorflasche oder mit Hilfe eines Hebers rasch einfliessen. Das Eis schmilzt schnell, da die Bildung der Diazoverbindung unter starker Wärmeentwicklung vor sich geht; aber die Flüssigkeit muss bis zum Ende der Reaktion kalt bleiben.

Zum Schluss prüft man mit Jodkaliumstärkepapier, das stark blau werden muss, widrigenfalls noch etwas Nitrit fehlt.

Nun giesst man die erkaltete Kupferchlorürlösung mit 0,5 kg zerschlagenem Eis in einen Topf von etwa 20 Liter Inhalt und lässt ohne

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

Natriumphenolat,

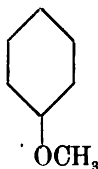


Phenolnatrium.

Reines Natriumphenolat erhält man nach folgender Methode von de Forcrand[1]): Man löst äquivalente Mengen Natrium und Phenol in absolutem Alkohol und verjagt den Alkohol im trockenen Wasserstoffstrom bei 130°.

Eigenschaften: Weisse, harte, kristallinische Masse, die an feuchter Luft zerfliesst. Wird von Kohlensäure zersetzt.

Anisol,



Methylphenyläther.

Die Methylierung von Phenol wird am zweckmässigsten mittels Dimethylsulfat ausgeführt. Um eine möglichste Ausnutzung des Dimethylsulfates zu erzielen, verwendet man nach Gräbe[2]) auf 1 Mol. desselben $2^1/_4$ Mol. Phenol.

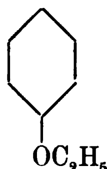
21,1 g Phenol werden mit 4,5 g Aetznatron und 30—32 g Wasser in Lösung gebracht und mit 12,6 g Dimethylsulfat 10—15 Minuten geschüttelt. Dann werden unter Schütteln noch 4,65 g Aetznatron in 30—32 g Wasser zugegeben, worauf man 7 Stunden am Rückflusskühler kocht. Das abgeschiedene Oel wird abgehoben, getrocknet und destilliert.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, die in reinem Zustand angenehm ätherisch riecht. Sdp. 153,9° (korr.). Spez. Gew. 1,01 (bei 0°).

[1]) Ann. chim. phys. (6) **30** (1893) 59.

[2]) Ann. **340** (1905) 209.

Phenetol,



OC_2H_5

Aethylphenyläther.

Für die Darstellung von Phenetol empfiehlt Kolbe[1]) die Umsetzung von Phenolnatrium mit Natriumäthylsulfat.

Man bedarf dabei nicht des reinen äthylschwefelsauren Salzes, sondern erhält die gleiche Ausbeute auf folgende Weise: Rohe Aethylschwefelsäure, wie man sie durch rasches Mischen gleicher Volumen konzentrierter Schwefelsäure und absoluten Alkohols erhält, wird nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, darauf mit so viel Soda neutralisiert, dass die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagiert, und die Flüssigkeit über freier Flamme eingedampft, bis reichliche Mengen Natriumsulfat auskristallisiert sind. Die davon warm abgegossene Lösung wird, wenn nötig, durch ferneres Eindampfen noch mehr konzentriert, darauf mit dicklicher Lösung von Phenolnatrium vermischt und das Gemisch in einem Autoklaven einige Stunden auf 150° (7 Atmosphären Druck) erhalten.

Die Lösung von Phenolnatrium wird durch Vermischen der berechneten Mengen von Phenol und starker Natronlauge (spez. Gew. 1,33) bereitet. Bei der Berechnung der erforderlichen Mengen Phenol und äthylschwefelsauren Salzes geht man von der Annahme aus, dass vom verwendeten Alkohol 50% zu äthylschwefelsaurem Salz wird.

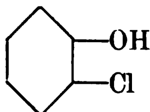
Nach dem Oeffnen des Autoklaven schwimmt das gebildete Phenetol auf dem halbfesten Salzgemisch. Es wird abgehoben, mit Wasser geschüttelt, getrocknet und rektifiziert.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 171,5—172,5° (bei 762 mm Druck). Schmp. —33,5°. Spez. Gew. 0,9822 (bei 0°). Unlöslich in Wasser, mischbar mit den meisten organischen Lösungsmitteln.

---

[1]) J. prakt. Chem. (2) **27** (1883) 424.

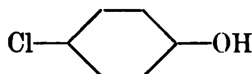
o-Chlorphenol,



o-Chlorphenol entsteht nach einem Verfahren von E. Merck[1]) als Hauptprodukt der Einwirkung von Chlor auf stark erhitztes Phenol. Man leitet in Phenol (94 Teile), das auf 150° gehalten wird, die äquivalente Menge Chlor (71 Teile). Es entweicht dabei Chlorwasserstoff, und das Reaktionsprodukt destilliert unter 200° über. Es enthält nur geringe Verunreinigungen. Zu seiner Reinigung setzt man Natronlauge (entsprechend 10 Teilen Natriumhydroxyd) hinzu und destilliert das Chlorphenol im Wasserdampfstrom ab. Das Destillat wird mit Aether extrahiert, die erhaltene Lösung getrocknet und rektifiziert.

Eigenschaften: Flüssigkeit vom Sdp. 175—176°. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei + 7°. Riecht unangenehm, anhaftend.

p-Chlorphenol,



Die zweckmässigste Darstellungsweise für p-Chlorphenol ist diejenige von Dubois[2]), nach welcher man molekulare Mengen von reinem Sulfurylchlorid und Phenol aufeinander wirken lässt. Die Reaktion beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur und es entweichen Ströme von Chlorwasserstoff und schwefliger Säure. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade führt man die Umsetzung zu Ende. Das Reaktionsprodukt wird mit Sodalösung gewaschen, getrocknet und destilliert. Nahezu die ganze Menge geht als reines p-Chlorphenol bei 216—218° über.

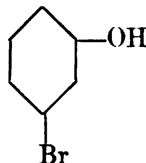
Eigenschaften: Kristalle vom Schmp. 37°. Sdp. 217°. Spez. Gew. 1,306 (bei 20,5°). Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

---

[1]) D. R.-P. 76597; Friedländer III, 845.

[2]) Z. f. Chemie 1866, 705.

m-Bromphenol,



Nach Diels und Bunzl[1]) ist folgendes Verfahren am geeignetsten:

200 g m-Bromanilin werden in 2 Liter Holzgeist gelöst; die Lösung wird auf 0° abgekühlt. Hierauf fügt man zuerst ganz allmählich und tropfenweise, nachdem die erste Hälfte eingetragen rascher, 130 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Die anfangs entstehende Ausscheidung von Sulfat geht auf Zusatz der zweiten Hälfte der Säure in Lösung. Zu dieser klaren Lösung werden 152 g Amylnitrit auf einmal hinzugegeben. Bereits nach etwa 10 Minuten beginnt die Abscheidung des Diazosulfates in glänzenden Blättchen, und nach etwa 1 Stunde ist sie beendet. Die Temperatur soll hiebei 25° nicht übersteigen, und man muss nötigenfalls etwas mit Eiswasser kühlen. Das Diazosalz wird abgesaugt, mit etwas Alkohol und Aether gewaschen und dann sofort in 3 Liter Wasser gelöst.

Die wässerige Lösung wird filtriert und dann 5 Stunden auf einer Temperatur von 40—45° gehalten. Nach dieser Zeit ist die Stickstoffentwicklung fast vollkommen beendet, und das gebildete Phenol befindet sich als Oel am Boden des Gefässes, freilich immer mit bedeutenden Mengen Harz vermengt. Eine glatte Reinigung gelingt nur, wenn man die wässerige Lösung vom Oel trennt und beides für sich verarbeitet. Die Lösung wird mit Natriumsulfat gesättigt und ausgeäthert; das Oel dagegen wird mit auf 160° überhitztem Wasserdampf destilliert.

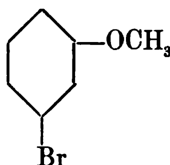
Das Phenol geht innerhalb ganz kurzer Zeit mit den Dämpfen über, und es genügt, auf 200 g angewandten m-Bromanilins etwa $^1/_2$—$^3/_4$ Liter des Destillates aufzufangen. Das Destillat wird ebenfalls ausgeäthert, die ätherischen Lösungen werden vereinigt und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Phenol wird schliesslich nach dem Abdestillieren des Aethers im Vakuum fraktioniert. Es geht bei 12 mm Druck konstant zwischen 135° und 140° als farbloses Oel über.

Ausbeute 44 g (22% der Theorie).

Eigenschaften: Kristalle vom Schmp. 28,5°. Sdp. 214°.

[1]) Ber. 38 (1905) 1496.

m-Bromanisol,



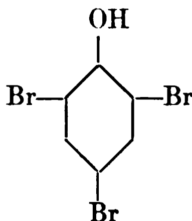
Nach Diels und Bunzl [1]) werden 44 g m-Bromphenol in 35,5 ccm 30proz. Natronlauge und 65 ccm Wasser gelöst. Zu dieser Lösung fügt man allmählich unter gutem Umschütteln 38,4 g Dimethylsulfat hinzu. Nachdem alles eingetragen ist, schüttelt man bis zur neutralen Reaktion der Lösung auf der Schüttelmaschine. Der gebildete Methyläther scheidet sich als braungefärbtes Oel am Boden des Kolbens aus.

Es wird nach dem Erkalten ausgeäthert, die ätherische Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, der Aether abdestilliert und der Methyläther bei gewöhnlichem Druck fraktioniert. Er geht unter 752 mm Druck zwischen 209 und 212° als farbloses Oel über.

Ausbeute an reinem Bromanisol: 35 g (73% der Theorie).

Eigenschaften: Farbloses Oel vom Sdp. 210—211° (unter 752 mm Druck).

2,4,6-Tribromphenol,



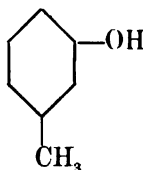
Man lässt nach Körner [2]) zu Phenol, das man durch Zusatz von wenig Wasser verflüssigt hat, die berechnete Menge Brom tropfen, wobei man anfangs abkühlt und gegen das Ende der Reaktion die Einwirkung durch gelindes Erwärmen unterstützt. Beim Erkalten entsteht eine sehr feste kristallinische Masse von gelblicher Farbe. Dieselbe wird in siedendem Alkohol gelöst, die Lösung filtriert und das Tribromphenol durch Abkühlen auskristallisiert. Man filtriert das so erhaltene Produkt ab, presst es ab, löst es in ziemlich viel heissem Alkohol und fügt dieser Lösung so viel Wasser zu, dass die entstehende Trübung eben wieder ver-

[1]) Ber. **38** (1905) 1496.
[2]) Ann. **137** (1866) 209.

schwindet. Beim Erkalten scheidet sich das Tribromphenol dann in weissen, sehr langen Nadeln aus.

Eigenschaften: Haarfeine, sehr lange Nadeln vom Schmp. 95°. Sehr leicht destillierbar. Kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

m-Kresol,



m-Oxytoluol.

m-Kresol lässt sich aus reinem m-Toluidin in einer der Darstellung von p-Kresol entsprechenden Weise gewinnen.

Oder man kann die Eigenschaft des Thymols benutzen, beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd in Propylen und m-Kresol-Phosphorsäureester zu zerfallen. Die Ausführung des hierauf gegründeten Verfahrens gestaltet sich nach Städel und Kolb [1]) folgendermassen:

In einem 500 ccm fassenden Rundkolben werden 100 g Thymol mit 35 g Phosphorpentoxyd erhitzt, und zwar anfangs mässig, später etwas stärker, jedoch ohne dass man die Masse zur Gasentwicklung kommen lässt. Man erhitzt ca. 1 Stunde unter stetem Umschütteln, bis das Pentoxyd vollständig gelöst ist. Hierauf wird die Gasentwicklung eingeleitet; der Rundkolben ist durch einen Kork mit Glasröhre verschlossen, an welcher eine Kugel mit seitlicher Oeffnung angeblasen ist, um zu verhindern, dass verdichtetes Wasser in die heisse Flüssigkeit zurückfällt, und mit einer leeren Waschflasche verbunden, welche weiter mit einer Woulffschen Flasche, die mit der berechneten Menge Brom gefüllt ist, in Verbindung steht. Während der Dauer der Gasentwicklung wird nur mässig erhitzt, da nichts überdestillieren darf. Das Erhitzen dauert 8—10 Stunden, solange eben ohne Steigerung der Temperatur die Gasentwicklung anhält, und kann beliebig unterbrochen werden.

Die erkaltete Masse wird mit 150 g Kaliumhydroyd und 1—2 ccm Wasser in einer Nickelschale zusammengebracht, vorsichtig unter stetem Umrühren erwärmt, bis Wasserdämpfe auftreten, welche den Beginn der Reaktion anzeigen; letztere ist sehr heftig und dauert etwa zwei Minuten. Während derselben muss ununterbrochen gerührt werden. (Schutzbrille, Handschuhe!) Hierauf lässt man erkalten, löst die

[1]) Ann. 259 (1890) 209.

Schmelze in etwa 400—500 ccm Wasser, filtriert die alkalische Lösung und schüttelt sie mit Aether (etwa $^1/_4$ des Volumens) aus, um die unzersetzten Ester zu entfernen, filtriert wieder, säuert mit Salzsäure an, extrahiert zweimal mit Aether, filtriert den Aether und destilliert ihn ab. Die erste ätherische Ausschüttelung extrahiert man noch zweimal mit Natronlauge, um etwa in Lösung gegangenes Kresol aufzunehmen, säuert den Auszug an und schüttelt wieder mit Aether aus. Zuletzt wird das Kresol durch Destillation gereinigt. Auf diese Weise erhält man aus 100 g Tymol ca. 50 g m-Kresol.

Eigenschaften: Oelige Flüssigkeit, welche beim starken Abkühlen und Impfen mit einem Kriställchen Phenol zu Kristallen erstarrt, die bei 2—3 ° schmelzen. Sdp. 202,8 °. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blauviolett bis blau gefärbt.

p-Kresol,



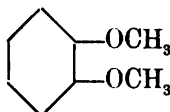
Die Darstellung von p-Kresol kann nach folgender Vorschrift erfolgen:

In einem Filtrierstutzen von ca. 3 Liter Inhalt löst man 50 g Paratoluidin in 2 Liter Wasser und 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure und bettet dann den Filtrierstutzen in Eis. Zu der Lösung lässt man allmählich unter Umrühren eine ebenfalls gekühlte, gesättigte Lösung von 40 g Natriumnitrit fliessen. Indessen erhitzt man in einem 2-Liter-Schnürkolben, der mit einem Tropftrichter versehen und mit einem langen Kühler verbunden ist, ein Gemisch von 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 60 ccm Wasser zum Sieden und setzt durch den Tropftrichter allmählich die Diazolösung zu, in dem Maße, wie Wasser und p-Kresol abdestillieren. Zu dem Destillat gibt man 20 g festes Aetznatron, rührt gut um und filtriert durch ein feuchtes Faltenfilter in eine geräumige Porzellanschale, in der die tief braunrot gefärbte Flüssigkeit bis auf ca. 600 ccm eingedampft wird. Nun filtriert man abermals und lässt das Filtrat direkt in ein Gemisch von 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 60 ccm Wasser eintropfen, wobei das Kresol sich als gelbbraunes Oel abscheidet. (Aus der Mutterlauge lässt sich durch Ausäthern noch etwas Kresol gewinnen.) Dann wird zur Entfernung von gefärbten Nebenprodukten mit Zinkstaub und Salzsäure längere Zeit gekocht und mit Dampf destilliert. Das Destillat wird mit Kochsalz ausgesalzen und ausgeäthert, der Aether abgedampft und man erhält auf diese Weise 30 g farbloses p-Kresol.

Eigenschaften: Farblose Prismen vom Schmp. 36°. Sdp. 198°. Wenig löslich in Wasser.

Zur Unterscheidung von o- und m-Kresol dienen folgende Reaktionen: p-Kresol gibt mit Salzsäure und Kaliumchlorat kein gechlortes Chinon. Beim Schmelzen mit überschüssigem Kali entsteht p-Oxybenzoesäure.

Veratrol,



Brenzkatechindimethyläther.

Nach Ullmann[1]) werden 11 g Brenzkatechin in 50 ccm 20proz. Natronlauge gelöst und zu der sich rasch braun färbenden Lösung 20 ccm Dimethylsulfat hinzugefügt, worauf man die Flüssigkeit kräftig schüttelt. Es tritt dabei Erwärmung ein. Nach dem Erkalten zieht man das gebildete Veratrol mit Aether aus. Der nach dem Abdestillieren des Aethers hinterbleibende Rückstand erstarrt beim Abkühlen zu langen Kristallnadeln.

Ausbeute 11,5 g.

Eigenschaften: Lange Kristallnadeln vom Schmp. 21°. Sdp. 205°.

Hydrochinon,



p-Dioxybenzol.

Die Darstellung von Hydrochinon erfolgt zweckmässig nach folgender Ausführungsform[2]) einer von Nietzki[3]) stammenden Methode:

Zu einer Lösung von 25 g Anilin in einer Mischung von 200 g reiner konzentrierten Schwefelsäure und 600 ccm Wasser, die sich in einem Filtrierstutzen befindet und von aussen durch Eis auf 5° abgekühlt ist, lässt man unter ständigem Rühren mit der Turbine allmählich aus einem Tropftrichter eine Lösung von 25 g Natriumbichromat in 100 g Wasser hinzufliessen. Sollte hiebei die Temperatur über 10°

[1]) Ann. **327** (1903) 115.

[2]) Gattermann, Die Praxis des org. Chemikers. Leipzig 1910. Verlag von Veit & Co.

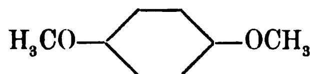
[3]) Ber. **19** (1886) 1467.

steigen, so unterbricht man den Zusatz des Chromates auf kurze Zeit und wirft einige Eisstückchen in das Becherglas. Man lässt das Reaktionsgemisch dann an einem kühlen Ort über Nacht stehen, und am nächsten Morgen wiederum unter Rühren und Kühlung zu ihm eine Lösung von 50 g Natriumdichromat in 200 g Wasser fliessen. Nachdem man das Gemisch bis zum Nachmittag nochmals sich selbst überlassen hat, leitet man so lange gasförmige schweflige Säure ein, bis die Flüssigkeit intensiv darnach riecht, und lässt darauf 1—2 Stunden stehen. Sollte der Geruch nach schwefliger Säure verschwinden, so leitet man nochmals ein und lässt wiederum einige Zeit stehen. Man schüttelt dann mehrmal mit Aether aus, verdampft den Aether, presst den Rückstand auf Ton ab und kristallisiert unter Zusatz von etwas Tierkohle aus wenig Wasser um.

Ausbeute 16—20 g.

Eigenschaften: Farblose hexagonale Prismen vom Schmp. 169°. Löslich in 17 Teilen Wasser von 15°; leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol.

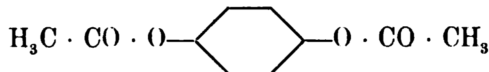
Hydrochinondimethyläther,



Nach Ullmann[1]) schüttelt man eine Lösung von 11 g Hydrochinon in 100 ccm konzentrierter Natronlauge mit 20 ccm Dimethylsulfat. Aus der Lösung scheiden sich 12 g Hydrochinondimethyläther in farblosen Schuppen aus.

Eigenschaften: Blätterige Kristalle vom Schmp. 55—56°. Sdp. 212,6°.

Diazetyl-hydrochinon,



Zur Darstellung von Diazetylhydrochinon übergiesst man nach Henle[2]) 220 g Hydrochinon mit 408 g Essigsäureanhydrid und ca. 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure, verreibt die Masse nach dem Erstarren mit Wasser, presst ab und trocknet an der Luft.

Ausbeute 370—380 g.

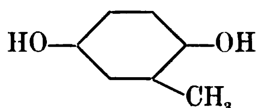
---

[1]) Ann. **327** (1903) 116.
[2]) Ann. **350** (1906) 334.

Die Substanz lässt sich aus siedendem Alkohol umkristallisieren.

Eigenschaften: Farblose Tafeln, welche bei 123—124° schmelzen. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aether, schwerer in Alkohol und heissem Wasser. Sublimiert in Nadeln. Wird schon durch längeres Waschen mit Wasser in Hydrochinon und Essigsäure zerlegt.

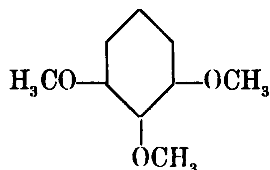
Toluhydrochinon,



Zur Darstellung von Toluhydrochinon verfährt man nach H. Erdmann[1]) genau wie bei der Darstellung des Toluchinons (s. dort) und leitet in die nach dem Eintragen des Kaliumdichromates erhaltene saure Lösung so lange schweflige Säure ein, bis die Flüssigkeit selbst nach längerem Stehen deutlich darnach riecht. Man äthert aus, trocknet die ätherischen Auszüge mit Chlorkalzium und destilliert den Aether ab. Bei Anwendung der für das Toluchinon angegebenen Mengenverhältnisse hinterbleiben 24 g kristallinisches Toluhydrochinon vom Schmp. 122—124°, die aus Xylol umkristallisiert werden.

Eigenschaften: Perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 124°. Sublimiert zum Teil unzersetzt.

Pyrogallol-trimethyläther,



Nach Ullmann[2]) werden 12,6 g Pyrogallol in 35 ccm 40proz. Natronlauge gelöst und langsam unter Schütteln mit 31 ccm Dimethylsulfat versetzt. Aus der braunen Lösung, die sich stark erwärmt, scheidet sich allmählich ein dunkel gefärbter Niederschlag aus, der nach Beendigung der Umsetzung filtriert, mit Wasser gewaschen und mit Aether behandelt wird, wobei eine braune Substanz ungelöst bleibt. Nach dem Abdestillieren des Aethers hinterbleiben 12 g Pyrogallol-trimethyläther.

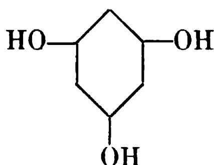
Eigenschaften: Kristalle vom Schmp. 47°. Sdp. 235°.

---

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

[2]) Ann. **327** (1903) 116.

Phlorogluzin,



Sym. Trioxybenzol.

Für die Darstellung von Phlorogluzin ist folgende Methode von Weidel und Pollak [1]) empfehlenswert:

1.2 kg Sym. Trinitrobenzol werden mit 5,5 kg Zinn und etwa 12 Liter konzentrierter Salzsäure reduziert. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung zur Entfernung der freien Salzsäure bis zur Bildung einer Kristallhaut eingedampft. Der Abdampfrückstand wird hierauf in Wasser gelöst und auf etwa 10 Liter verdünnt. Ein aliquoter Teil dieser Lösung wird mit $^1/_{10}$ n-Lauge titriert (Indikator Lackmus), wobei die gesamte Menge des Chlors, die als freie Salzsäure, als Zinnchlorür und im Zinndoppelsalze des Aminchlorhydrates vorhanden ist, bestimmt wird. Aus dem Resultate dieser Titration lässt sich die Menge Aetznatron berechnen, die der Masse zugesetzt werden muss, um sowohl die freie Säure, als auch $^2/_3$ des an Zinn gebundenen Chlors zu neutralisieren. Man hat dann in der Lösung die Verbindung $C_6H_3(NH_2 \cdot HCl)_3 \cdot 3SnCl_2$. (In einem praktischen Fall ergab die Rechnung, dass 2,6 kg Aetznatron erforderlich waren.) Man versetzt nun in einem emaillierten Topf mit der Lösung der berechneten Menge Aetznatron und verdünnt hiebei die ganze Masse auf 28 Liter. Beim Zusatz des Alkalis bildet sich ein im wesentlichen aus Stannohydroxyd bestehender gelbgefärbter Niederschlag. Die Flüssigkeit wird nun zum Sieden erhitzt und 20 Stunden im Sieden erhalten, wobei für Ersatz des verdampfenden Wassers gesorgt wird. Von dem Niederschlag, der seine ursprüngliche gelbe Farbe inzwischen in Weiss verwandelt hat, wird die siedende Flüssigkeit durch Filtrieren und Pressen getrennt. Der Rückstand wird noch einmal ausgekocht. Darauf werden die verdünnten Lösungen auf ca. 25 Liter eingedampft und einige Zeit in der Kälte stehen gelassen.

Es scheidet sich nun nahezu reines Phlorogluzin in schwach gelb gefärbten Kristallblättchen ab, die nach dem Absaugen durch Waschen mit kaltem Wasser von der anhaftenden Salzlösung befreit werden. Erste Ausbeute ca. 590 g.

In der von den Kristallen getrennten Lösung wird das noch vorhandene Zinn durch Neutralisation mit Aetznatron oder Natrium-

[1]) Monatsh. 21 (1900) 20.

karbonat in der Siedehitze gefällt und das Filtrat vom abgeschiedenen Zinnoxydulhydrat eingekocht, bis die Abscheidung von Chlornatrium beginnt. Hierauf wird die Flüssigkeit mit Amylalkohol, welcher Phlorogluzin ausserordentlich leicht löst, wiederholt ausgeschüttelt.

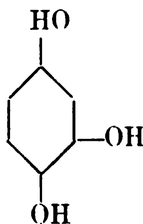
Die amylalkoholischen Lösungen geben nach dem Abdestillieren mit Wasserdampf eine konzentrierte wässerige Phlorogluzinlösung, die — entsprechend eingeengt — beim Erkalten weniger reines Phlorogluzin abscheidet. Ausbeute ca. 240 g.

Durch Umkristallisieren wird die Verbindung rein erhalten.

Ausbeute ca. 90% der Theorie.

Eigenschaften: Grosse, rhombische Tafeln und Blättchen (aus Wasser), welche 2 Mol. Kristallwasser enthalten und bei raschem Erhitzen bei 217—219°, bei langsamem Erhitzen viel niedriger schmelzen. Verliert das Wasser bei 100°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Absorbiert in alkalischer Lösung Sauerstoff, jedoch schwächer als Pyrogallol.

Oxyhydrochinon,



1,2,4-Trioxybenzol.

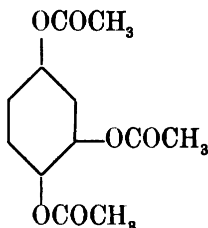
Man kocht nach J. Thiele[1]) 50 g Oxyhydrochinontriazetat (s. dort mit 10 ccm Methyl- oder Aethylalkohol und 10 ccm Salzsäure eine Stunde lang am Rückflusskühler und dampft dann im Vakuum bei möglichst niederer Temperatur bis zur Trockene ein. Das hinterbleibende Präparat ist zwar blaugrau gefärbt, aber doch fast ganz rein. Es kann noch gereinigt werden durch Umkristallisieren aus Aether.

Eigenschaften: Mikroskopische Täfelchen oder Blättchen vom Schmp. 140,5°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, fast gar nicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Benzol. Die wässerige Lösung färbt sich an der Luft rasch braun.

---

[1]) Ber. **31** (1898) 1248.

Oxyhydrochinontriazetat,



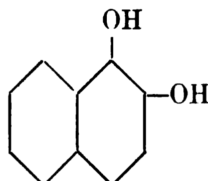
Für die Darstellung von Oxyhydrochinontriazetat hat J. Thiele [1]) folgendes einfache Verfahren ausgearbeitet:

150 g Chinon werden allmählich in 400—450 g käufliches Essigsäureanhydrid eingetragen, welchem etwa 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt sind. Das Chinon löst sich unter starker Erwärmung sehr schnell auf. Man hält die Temperatur durch Kühlung auf 40—50 ° und giesst, wenn alles Chinon eingetragen ist und keine Wärme mehr entwickelt wird, in viel Wasser. Das Triazetat fällt als rasch erstarrendes Oel aus und wird aus Methylalkohol umkristallisiert.

Ausbeute 80% der Theorie.

Eigenschaften: Nadeln (aus absolutem Alkohol) vom Schmp. 96,5—97 °.

1,2-Dioxynaphthalin,



β-Naphthohydrochinon.

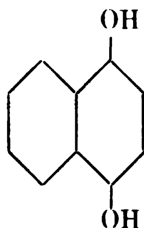
Zur Darstellung von 1,2-Dioxynaphthalin reduziert man nach Liebermann und Jacobson [2]) *β*-Naphthochinon mit schwefliger Säure. *β*-Naphthochinon löst sich schon in kleinen Mengen starker wässeriger schwefliger Säure in der Kälte reichlich auf, und nach kurzem Stehen scheidet sich das Naphthohydrochinon in silberglänzenden Blättchen ab. Die Mutterlauge liefert beim Verdunsten noch mehr von der Substanz in meist nadelförmigen Kriställchen.

Da die wässerige Lösung auf die Haut ausserordentlich reizend einwirkt, hüte man sich vor direkter Berührung.

Eigenschaften: Silberglänzende Blättchen, die bei ca. 60 ° schmelzen. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe, die bei Luftzutritt intensiv grün wird.

[1]) Ber. **31** (1898) 1247.
[2]) Ann. **211** (1882) 58.

1,4-Dioxynaphthalin,



α-Naphthohydrochinon.

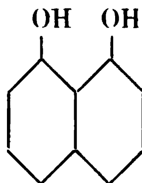
α-Naphthohydrochinon wird nach Russig[1]) in folgender Weise aus α-Naphthochinon (s. dort) erhalten: Je 32 g α-Naphthochinon werden mit 50 g Zinnchlorür, gelöst in 200 ccm konzentrierter Salzsäure und 500 ccm Wasser, zusammen gerieben. Es entsteht ein zuerst grüner, dann schwarzer Brei, welcher bald farblos wird und sich nach dem Verdünnen mit Wasser bis zu $2^1/_2$ Liter Flüssigkeit beim Kochen klar auflöst. Die heiss filtrierte Lösung scheidet beim Erkalten α-Hydrochinon (etwas zinnhaltig) in federartig gruppierten, farblosen Nadeln ab.

Die Ausbeute beträgt 28 g; die Mutterlauge gibt beim Eindampfen auf $^1/_3$ ihres Volumens noch 3 g.

Durch Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von etwas schwefliger Säure wird die Verbindung rein erhalten.

Eigenschaften: Lange Nadeln vom Schmp. 176°. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, leicht in kochendem Alkohol, Aether und Eisessig, wenig in heissem Benzol, fast gar nicht in Schwefelkohlenstoff und Ligroin.

1,8-Dioxynaphthalin,



Nach H. Erdmann[2]) werden 60 g Kaliumhydroxyd mit 20 ccm Wasser und 14 g 1,8-Naphtholsulfosäureanhydrid (s. dort) im Silbertiegel zusammengeschmolzen, wobei das Anhydrid schnell unter Gelbfärbung in 1,8-naphthosulfosaures Kalium übergeht. Nun erhitzt man auf 200—230° und erhält im gut bedeckten Tiegel unter zeitweiligem

[1]) J. prakt. Chem. (2) **62** (1900) 32.
[2]) Ann. **247** (1888) 356.

Umrühren mit einem Thermometer mit Kupfer- oder Silberhülse 15 bis 20 Minuten auf dieser Temperatur. Die anfangs gelbgrüne Schmelze oxydiert sich an der Oberfläche sehr lebhaft und wird dabei schwarz. Nach dem Erkalten zerlegt man das Produkt durch etwa 300 ccm 13proz. Salzsäure, versetzt noch mit etwas konzentrierter Salzsäure, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet, bringt mit ca. 1 Liter Wasser unter Erhitzen in Lösung und filtriert von einer sehr geringen Menge Harz ab. Beim Erkalten kristallisiert das 1,8-Dioxynaphthalin in langen schönen weissen Nadeln (beim schnellen Abkühlen in Blättchen), welche sich an der Luft leicht etwas grau färben. Dieselben schmelzen bei 140°. Ihnen haften nur noch Spuren von anorganischer Substanz an.

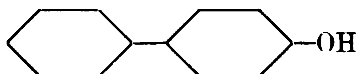
Aus je 14 g Naphtholsulfosäureanhydrid werden über 6 g 1,8-Dioxynaphthalin direkt kristallisiert erhalten. Aus der Mutterlauge lassen sich leicht und schnell noch etwa 2 g erhalten, indem man mit Aether auszieht, den Aether mit einer sehr kleinen Menge verdünnter Natronlauge schüttelt, die sich dabei purpurn (Juglon), dann braun färbt, und nach Abheben des Aethers schnell mit Salzsäure ansäuert. Beim Verdunsten der Reste von Aether, welches man durch Umschwenken in einer Schale beschleunigt, scheidet sich das Dioxynaphthalin in derben Kriställchen ab.

Man kann das Dioxynaphthalin aus heissem Wasser unter Zusatz von schwefliger Säure umkristallisieren.

Bei der Darstellung in grösserem Maßstab bedarf man eines eisernen Autoklavens mit Rührwerk, da ohne gute Durchmischung der Schmelze die Ausbeute sehr zu wünschen übrig lässt.

Eigenschaften: Lange, schöne Nadeln (aus Wasser bei langsamem Erkalten) vom Schmp. 140°. Ziemlich schwer löslich in Wasser (auch in der Hitze), leicht löslich in Aether, Benzol und Toluol. Der Staub der Verbindung reizt heftig zum Niesen.

p-Oxybiphenyl,



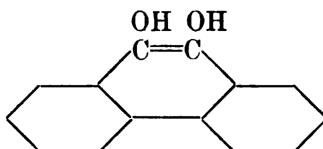
p-Oxybiphenyl wird nach H. Keller[1]) über die Diazoverbindung des Amidobiphenyls in folgender Weise erhalten: Um das schwer lösliche Chlorhydrat des Amidobiphenyls zur Diazotierung in möglichst feiner Verteilung zu erhalten, löst man 10 g der Base in Aether und giesst diese Lösung in verdünnte Salzsäure; dann entfernt man durch Aufblasen von Wasserdampf den Aether und diazotiert die Suspension

[1]) Dissertation, München 1911.

nach erfolgter Abkühlung. Die Lösung der so erhaltenen Diazoverbindung wird in verdünnte kochende Schwefelsäure gegossen, und zwar so langsam, dass die Flüssigkeit immer im Kochen bleibt. Da die Diazoverbindung verhältnismässig recht beständig ist, muss $^3/_4$ Stunden gekocht werden, bis die Stickstoffentwicklung beendet ist. Aus dem in braunen Flocken ausgeschiedenen Reaktionsprodukt wird durch wiederholtes Ausziehen mit siedendem Wasser das Oxybiphenyl extrahiert. Es scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit als kristallinisches, fast weisses Pulver aus.

Eigenschaften: p-Oxybiphenyl bildet ein weisses kristallinisches Pulver vom Schmp. 154°. In heissem Wasser ist es ziemlich schwer, in kaltem ausserordentlich wenig löslich. Mit Wasserdampf ist es sehr wenig flüchtig.

Hydrophenanthrenchinon,



9,10-Dioxyphenanthren; Phenanthrenhydrochinon.

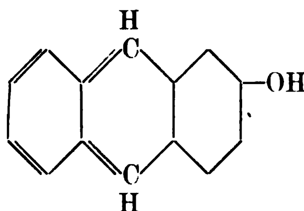
Man erwärmt nach Gräbe[1]) Phenanthrenchinon mit Alkohol und leitet gleichzeitig schweflige Säure zu, bis sich alles gelöst hat. Während des Erkaltens lässt man noch schweflige Säure zutreten. Die Lösung lässt man zur Vollendung der Reduktion noch einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Hat sich dann nicht alles gelöst, so filtriert man und fällt das Phenanthrenhydrochinon mit Wasser aus. Die Kristalle werden auf einem Filter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen, in das man zur Verdrängung der Luft Kohlensäure eingeleitet hat. Auch ist es gut, in den Trichter Kohlensäure einzuleiten, um jede Oxydation zu verhindern. Man trocknet schliesslich im Vakuum über Schwefelsäure oder in einem mit Kohlensäure gefüllten Exsikkator. In trockenem Zustand ist die Substanz ziemlich beständig.

Eigenschaften: Lange, farblose Nadeln. Ziemlich löslich in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Zersetzt sich beim Erhitzen.

---

[1]) Ann. **167** (1873) 139.

2-Anthrol,



2-Oxyanthrazen.

2-Anthrol erhält man durch Kalischmelze von Anthrazen-m-sulfosäure. Da der Austausch hier weitaus schwieriger verläuft als bei der Anthrachinonsulfosäure, so muss man eine sehr hohe Temperatur anwenden und das Aetzkali zu wirklichem Fluss bringen.

Nach Liebermann [1]) wird am besten die innen silberplattierte Kupferschale, in welcher das Schmelzen vorgenommen wird, in Eisenfeile eingebettet und rasch erhitzt. Beim Schmelzen des Kalis entwickeln sich starke Dämpfe und es schwimmen geschmolzene Massen in der Flüssigkeit. Weiterhin lösen diese sich wieder und unter gelindem Aufschäumen wird die Masse dunkelbraungelb. Das Erhitzen wird beendet, wenn eine in Wasser gelöste Probe der Schmelze beim Ansäuern reichlich helle Flocken ausfallen lässt. Da die alkalische Lösung sich an der Luft leicht oxydiert, so löst man die Schmelze nicht in Wasser, sondern bringt sie, indem man die Schale äusserlich mit kaltem Wasser ablöscht, zum Erstarren. Zu der erkalteten Schmelze gibt man in die Silberschale unter Kühlen in dem Mass halbverdünnte Schwefelsäure, dass kein Substanzverlust durch Uebersteigen stattfindet, und beendet das Ansäuern nicht zu langsam. Die Substanz muss sich dann in nicht verharzten, hellgelben Flocken ausscheiden.

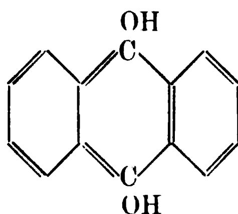
Das so erhaltene Rohprodukt wird durch Umkristallisieren aus halbverdünntem Alkohol gereinigt.

Eigenschaften: Hell-lederfarbige Blättchen, die sich bei 200 ° zersetzen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Azeton usw. Die alkoholische Lösung fluoresziert rötlichviolett.

---

[1]) Ann. **212** (1882) 49.

Anthrahydrochinon,

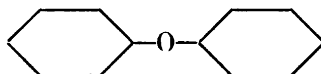


Die Reduktion von Anthrachinon zu Anthrahydrochinon erfolgt nach Gräbe und Liebermann [1]) zweckmässig in folgender Weise: In einem Glaskolben wird gut gepulvertes Anthrachinon mit verdünnter Natronlauge erwärmt und mit Zinkstaub versetzt. Nach wenigen Minuten ist das Anthrachinon gelöst. Man giesst dann die rote, stark luftempfindliche Flüssigkeit durch ein grosses Faltenfilter und säuert, um nach K. H. Meyer [2]) das Anthrahydrochinon kristallisiert zu erhalten, die rote Küpe des Anthrahydrochinons mit Schwefelsäure an, nachdem man sie in einem mit Kohlensäure gefüllten Scheidetrichter mit viel Aether überschichtet hat. Man schüttelt aus, trocknet und lässt über Schwefelsäure in einem mit Kohlensäure gefüllten Exsikkator langsam eindunsten. Dabei scheidet sich am Boden Anthrachinon in langen Nadeln ab, während das Anthrahydrochinon meist an den Wänden in schön ausgebildeten flachen braunen Nadeln hinterbleibt, die viel luftbeständiger sind als die feuchte oder amorphe Substanz. Sie lassen sich durch Auskochen mit wenig Chloroform leicht von Anthrachinon befreien; man muss nur die chloroformfeuchte und daher sauerstoffempfindliche Substanz rasch in einen mit Kohlensäure gefüllten Exsikkator bringen und durch Evakuieren trocknen.

Eigenschaften: Leicht löslich mit gelber Farbe und stark grüner Fluoreszenz in Alkohol, weniger leicht in Aether, sehr schwer in Chloroform und Benzol. Anthrachinon ist ferner glatt löslich in kalten Alkalien mit roter Farbe. Beim Erhitzen wird die Lösung tief dunkelrot, beim Abkühlen in einem Kältegemisch durchsichtig hellrot, beim Kochen wieder dunkelrot. Die alkalische Lösung oxydiert sich an der Luft sehr rasch zu Anthrachinon.

[1]) Ann. **160** (1891) 127.
[2]) Ann. **379** (1911) 60.

Diphenyläther,



Diphenyloxyd; Phenyläther.

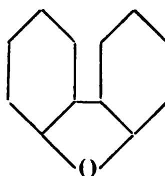
Behandelt man Phenolate mit Brombenzol, so erfolgt selbst bei 12stündigem Erhitzen nur eine äusserst geringe Umsetzung. Fügt man aber dem Gemenge geringe Mengen von Kupfer zu, so erhält man, wie Ullmann und Sponagel[1]) gefunden haben, bereits nach zweistündigem Erhitzen etwa 90% der theoretischen Ausbeute an Phenyläther.

Man mischt in einem kleinen Kolben 15,7 g Brombenzol (1 Mol.) mit 11,8 g Phenol ($1^1/_4$ Mol.), fügt 6,2 g Aetzkali (von 90%) hinzu und ferner ca. 0,1 g Kupferbronze (Naturkupfer C) und erhitzt im Oelbade am Rückflusskühler 2—$2^1/_2$ Stunden lang auf 210—230°. Dann treibt man durch das Reaktionsprodukt Wasserdampf. Es gehen zuerst geringe Mengen Brombenzol über, dann destilliert der reine Phenyläther, der alsbald kristallinisch erstarrt und abfiltriert werden kann.

Ausbeute 12,7 g.

Eigenschaften: Aromatisch riechende, farblose Kristalle vom Schmp. 28°. Sdp. 257°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Die Verbindung ist sehr beständig.

Biphenylenoxyd,



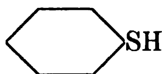
Nach Gräbe und Ullmann[2]) diazotiert man o-Aminophenyläther in salzsaurer Lösung und lässt die erhaltene Diazolösung zu einer bis zum beginnenden Sieden erhitzten 50proz. Schwefelsäure zutropfen. Sofort tritt heftige Stickstoffentwicklung ein. Nach der Zersetzung wird mit Wasserdampf destilliert. Das Biphenylenoxyd geht als Oel über, das sofort erstarrt. Es wird durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt.

Ausbeute ca. 30%.

Eigenschaften: Kristallschuppen vom Schmp. 80—81°. Sdp. 287—288°.

[1]) Ber. **38** (1905) 2211.
[2]) Ber. **29** (1893) 1876.

Thiophenol,



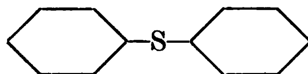
Phenylmerkaptan.

Thiophenol lässt sich erhalten nach folgender Vorschrift von Bourgeois[1]: Man trägt nach und nach in ein Gemisch von 400 Teilen Schwefelsäure, 1200 Teilen Wasser und 200 Teilen Zinkstaub nach dem Abkühlen auf 0° unter beständigem Umrühren entweder 100 Teile reines Phenylsulfochlorid oder das Rohprodukt aus 117 Teilen Phosphorpentachlorid und 100 Teilen trockenem benzolsulfosaurem Natrium ein. Man lässt einige Stunden in der Kälte stehen, erhitzt dann zum Sieden, bis die Flüssigkeit nicht mehr milchig ist, treibt das Thiophenol mit Dampf über, entzieht es dem Destillat mit Aether und rektifiziert es.

Ausbeute 80—85%.

Eigenschaften: Lauchartig riechende Flüssigkeit, die unter 760 mm Druck bei 169,5° (korr.) siedet. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol. Erzeugt, auf die Haut gebracht, ein Brennen.

Phenylsulfid,



Man lässt nach Ziegler[2]) in eine auf 60—70° erwärmte (in der Kälte können gefährliche Explosionen entstehen) Thiophenollösung eine Diazobenzollösung einfliessen, wobei die Bildung unmittelbar erfolgt. Das entstandene Oel wird von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, mit Aether aufgenommen, die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert.

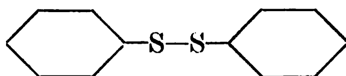
Eigenschaften: Lauchartig riechende Flüssigkeit vom Sdp. 295° (unter 760 mm Druck) und vom spez. Gew. 1,13. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in heissem Alkohol, in allen Verhältnissen mischbar mit Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol.

---

[1]) Ber. **28** (1895) 2319; s. a. Rec. trav. chim. Pays-Bas **18** (1899) 432; Gattermann, Die Praxis des org. Chemikers, 16. Aufl., S. 269.

[2]) Ber. **23** (1890) 2471.

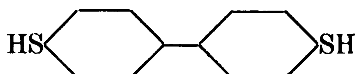
Phenyldisulfid,



Phenyldisulfid entsteht aus Thiophenol durch die Einwirkung der verschiedensten Oxydationsmittel. Man kann z. B. nach Otto [1]) so verfahren, dass man Thiophenol mit verdünnter Salpetersäure (spez. Gew. 1,11—1,12) erwärmt, bis es sich dunkel zu färben beginnt, und dann die Heizquelle sofort entfernt. Die Reaktion geht dann von selbst unter heftigem Stossen zu Ende. Beim Erkalten erstarrt das Oel. Es wird mit Wasser gewaschen und aus heissem Alkohol umkristallisiert.

Eigenschaften: Kleine, weisse Nadeln von eigentümlichem Geruch, die bei 60—61° schmelzen. Im Vakuum lässt sich die Verbindung unzersetzt destillieren. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol.

p, p'-Biphenyl-dimerkaptan,



Nach Zincke und Dahm [2]) wird p, p'-Diphenyldimerkaptan in folgender Weise gewonnen:

20 g Benzidin werden in 32 g konzentrierter Salzsäure und 70 g Wasser gelöst; die Lösung wird mit 32 g konzentrierter Salzsäure versetzt und der entstandene Brei dann bei 0° mit 15 g Natriumnitrit, gelöst in 70 g Wasser, diazotiert. Die Diazolösung wird mit Natronlauge, soweit es geht, neutralisiert und dann langsam unter Umrühren in eine auf 60° erwärmte Lösung von 40 g xanthogensaurem Kalium in 800 ccm Wasser einfliessen gelassen. Während des Eingiessens setzt man allmählich 20 g Kupferpulver der Xanthogenatlösung zu. Es scheidet sich zuerst ein gelber, sehr explosiver Niederschlag ab, der sich aber unter dem Einfluss des Kupferpulvers sehr rasch unter lebhafter Stickstoffentwicklung in ein braunes Oel verwandelt [3]), welches ohne weitere Reinigung verseift wird. Man löst in heissem Alkohol, setzt 40 g 33proz. Kalilauge zu, und kocht 6—7 Stunden am Rückflusskühler, fügt gegen Ende der Reaktion, um entstandenes Tetrasulfid wieder zu reduzieren, 10 g Natriumsulfid hinzu, kocht noch kurze Zeit und filtriert

[1]) Ann. **143** (1867) 213.

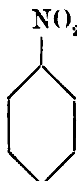
[2]) Ber. **46** (1913) 3461.

[3]) Unterbleibt der Zusatz von Kupferpulver, so zersetzt sich die entstandene Diazoverbindung sehr leicht explosionsartig unter Bildung verschiedener Nebenprodukte.

direkt in überschüssige verdünnte Salzsäure. Unter lebhafter Entwicklung von Kohlenoxysulfid scheidet sich das Merkaptan aus; durch Umlösen in Alkali und Umkristallisieren aus Eisessig wird es gereinigt. Besitzt das Produkt gelbliche Färbung, so muss es mit Tierkohle behandelt werden.

Eigenschaften: Farblose, glänzende Blätter vom Schmp. 175°. In Eisessig, Alkohol und Benzol ist die Verbindung in der Kälte mässig löslich; leichter löst sie sich beim Erwärmen.

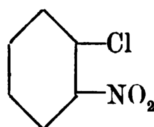
Nitrobenzol,



Nitrobenzol ist ein Produkt der Grosstechnik, dessen Darstellung im Laboratorium nicht lohnend wäre.

Eigenschaften: Hellgelbe, ölige Flüssigkeit, die beim Kühlen mit Eis erstarrt. Die Kristalle schmelzen bei + 3,6°. Siedepunkt bei 760 mm 209° (korr.); bei 8,66 mm 84,5°; bei 16,68 mm 95°; bei 32,84 mm 108°; bei 51 mm 116,4°; bei 76 mm 121,3°. Spez. Gew. 1,2116 (bei 13°). In Wasser fast ganz unlöslich; mit den meisten organischen Solventien mischbar. Nitrobenzol ist ein ziemlich starkes Gift, so dass man sich vor dem Einatmen seiner Dämpfe hüten muss.

o-Nitrochlorbenzol,



Nach Ullmann[1]) werden 30 g o-Nitroanilin in 150 ccm roher Salzsäure gelöst, worauf man die Flüssigkeit unter ständigem Rühren auf 200 g Eis giesst. Es scheidet sich sofort ein dicker Brei von salzsaurem o-Nitroanilin aus, und die Temperatur der Flüssigkeit sinkt auf — 8 bis — 10°. Durch eine Hahnpipette lässt man nun 15 g Natriumnitrit, gelöst in 50 ccm Wasser, zufliessen, wobei man die Pipette als Rührer benutzt. Nach einiger Zeit ist eine völlig klare Diazolösung entstanden. Nun bringt man in einen $1^1/_2$-Literkolben 15 g entfettete Kupferbronze (s. S. 387 Anm.) und benetzt sie mit etwas Salzsäure.

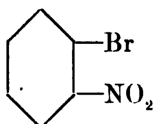
[1]) Ber. **29** (1896) 1879.

Fügt man jetzt die Diazoflüssigkeit in ziemlich raschem Tempo unter beständigem Umschütteln hinzu, so findet unter heftigem Aufschäumen Bildung von o-Nitrochlorbenzol statt. Man lässt einige Zeit stehen und destilliert dann im Dampfstrom. Das zuerst ölige Nitrochlorbenzol erstarrt bald und wird zur Entfernung vorhandener Spuren von o-Nitrophenol in Aether gelöst und mit Natronlauge und dann mit Salzsäure gewaschen. Das so erhaltene o-Nitrochlorbenzol ist völlig rein.

Ausbeute 22—23 g (65% der Theorie).

Eigenschaften: Nadeln vom Schmp. 32,5°. Sdp. 245,5° bei 753 mm Druck. Spez. Gew. 1,368 bei 22° (flüssig).

o-Nitrobrombenzol,



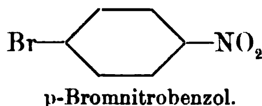
30 g o-Nitroanilin werden nach Ullmann[1]) in 45 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst, auf 250 g Eis gegossen und wie für die Darstellung des o-Nitrochlorbenzols (s. S. 441) beschrieben mit 15 g Natriumnitrit diazotiert. Die entstandene klare Flüssigkeit lässt man langsam zu einer auf 40° erwärmten Kupferbromürlösung fliessen, die erhalten wird durch Auflösen von 27 g Kupfervitriol in 200 g Wasser, Hinzugabe von 75 g Natriumbromid und 6,8 g Kupferbronze, und kurzes Kochen bis zur vollständigen Entfärbung.

Aus der Reaktionsflüssigkeit äthert man das o-Nitrobrombenzol aus, reinigt die ätherische Lösung mit Natronlauge und Salzsäure und destilliert den nach dem Verdampfen des Aethers bleibenden Rückstand.

Ausbeute 30—31 g reines Nitrobrombenzol (68—70% der Theorie).

Eigenschaften: Lange, schwach gelbliche, spiessige Kristalle vom Schmp. 43°. Sdp. 260°.

p-Nitrobrombenzol,



p-Bromnitrobenzol.

Nach H. Erdmann[2]) verfährt man folgendermassen:

Man erhitzt in einem mit langem Steigrohr und Tropftrichter versehenen Kolben 300 g Brombenzol auf 50° und lässt unter gutem Umschütteln ein Gemisch von 85 ccm roter rauchender Salpetersäure und

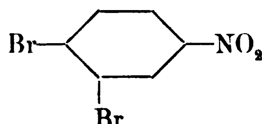
[1]) Ber. **29** (1896) 1880.

[2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

180 ccm konzentrierter Schwefelsäure (Monohydrat) zutropfen. Das Eintropfen der Säure muss so reguliert werden, dass die auftretenden roten Dämpfe nicht aus dem oberen Ende des Steigrohrs entweichen. Sobald alle Säure eingetragen ist, lässt man unter ständigem Umschütteln die Temperatur allmählich bis auf 120° steigen, giesst nach dem Erkalten den erhaltenen Kristallbrei in Wasser, saugt ab und wäscht mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion nach. Die Ausbeute an rohem Nitroprodukte beträgt ca. 380 g. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man ca. 300 g reines p-Bromnitrobenzol.

Eigenschaften: Farblose Nadeln vom Schmp. 126—127°. Leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Alkohol. Sublimiert beim Erhitzen auf dem Wasserbade ohne zu schmelzen.

1,2-Dibrom-4-nitrobenzol,

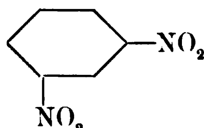


Nach einer Methode von Scheufelen [1]) werden je 14 g p-Nitrobrombenzol, 4 g sublimiertes Eisenchlorid und 11,2 g Brom, das man vorher mit Schwefelsäure trocknet, im Einschmelzrohr 50 Stunden auf 90° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren entweichen bedeutende Mengen von Bromwasserstoff. Die rotbraune, zähflüssige Reaktionsmasse wird in Wasser gegossen, bis zum Verschwinden der Eisenreaktion gewaschen und hierauf aus heissem 90proz. Alkohol umkristallisiert, wobei die Verbindung in gelblichweissen Blättchen und Nadeln erhalten wird.

Ausbeute 90% der Theorie.

Eigenschaften: Gelblichweisse Blättchen und Nadeln vom Schmp. 59°.

m-Dinitrobenzol,



Die Darstellung von m-Dinitrobenzol geschieht nach H. Erdmann [2]) in folgender Weise:

Ein Gemisch von 220 ccm Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) und 140 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) lässt man langsam in 225 ccm

[1]) Ann. **231** (1885) 169; vgl. Hosäus, Monatshefte **14** (1823) 324.
[2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

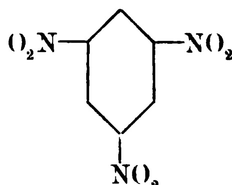
Benzol einlaufen, das sich in einem Porzellanbecher befindet und in diesem vorher auf ca. 50° erwärmt ist. Man rührt gut mit einem durch eine Turbine getriebenen Porzellanquirl um, wobei die Temperatur sich infolge der Reaktion erhöht, und reguliert den Zulauf des Säuregemisches so, dass das Benzol nicht ins Sieden gerät. Sobald alle Säure eingetragen ist und eine Probe der oberen Flüssigkeitsschicht in Wasser untersinkt, trennt man das aufschwimmende Nitrobenzol im Scheidetrichter von der Säure und gibt es in den Porzellanbecher zurück. Man erwärmt denselben auf einem Sandbade und lässt eine Mischung von 150 ccm obiger Salpetersäure mit 240 ccm konzentrierter Schwefelsäure unter fortwährendem Umrühren eintropfen. Die Temperatur soll dabei ca. 80—85° sein; man erhitzt unter Umrühren so lange, bis eine Probe des auf der Oberfläche abgeschiedenen Oeles beim Erkalten vollständig erstarrt. Dann lässt man erkalten, saugt die abgeschiedenen Kristalle ab und wäscht sie mit Wasser und Sodalösung. Ihr Gewicht beträgt 400 g.

Falls man kein Rührwerk zur Hand haben sollte, lassen sich die Nitrierungsoperationen auch in einem Zweiliterkolben mit Steigrohr auf dem Volhardschen Gasofen ausführen, wobei aber ein sehr energisches und anhaltendes Durchschütteln des Kolbeninhaltes Hauptbedingung für ein gutes Gelingen der Nitrierung ist.

Das rohe Dinitrobenzol, welches schon bei ca. 80° schmilzt, wird in 1 Liter heissem Alkohol auf dem Wasserbade in einem Erlenmeyerkolben gelöst und durch Abkühlen in kaltem Wasser wieder zur Abscheidung gebracht. Durch Umschütteln verhindert man dabei die Bildung grösserer Kristalle, saugt das Kristallmehl auf dem Nutschenfilter ab und bringt es noch feucht in den Erlenmeyerkolben zurück, wo es wieder mit 1 Liter Alkohol auf dem Wasserbade in Lösung gebracht wird. Dieses Umkristallisieren setzt man so lange fort, bis der Schmelzpunkt des Dinitrobenzols auf 89—90° gestiegen ist, was etwa nach viermaliger Kristallisation der Fall ist. Wenn man die Mutterlaugen mit einem Siedeaufsatz aus dem Wasserbade abdestilliert, kann man den übergehenden Alkohol, der wegen seines Nitrobenzolgeruches zu anderen Zwecken nicht mehr tauglich ist, zum weiteren Umkristallisieren des Dinitrobenzols wieder verwenden. Man könnte das rohe entsäuerte Dinitrobenzol, wenn man nur die Ueberhitzung der Dämpfe vermeiden würde, ohne Gefahr direkt destillieren; es geht dabei sofort sehr konstant über, zeigt aber nach wie vor einen viel zu niedrigen Schmelzpunkt. Die Destillation ist also zur Reinigung des m-Dinitrobenzols ganz wertlos, offenbar weil das dem rohen Nitrierungsprodukt in nicht ganz unbedeutender Menge beigemischte o-Dinitrobenzol sowie auch das p-Dinitrobenzol im Siedepunkt sich vom m-Dinitrobenzol kaum unterscheidet.

Eigenschaften: Dünne rhombische Tafeln oder grosse Spiesse vom Schmp. 89,9°; Siedepunkt 297° (korr.). In kochendem Alkohol ist m-Dinitrobenzol in jedem Verhältnis löslich; bei 24,6° lösen 100 Teile absoluten Alkohols 5,9 Teile m-Dinitrobenzol.

Sym. Trinitrobenzol,



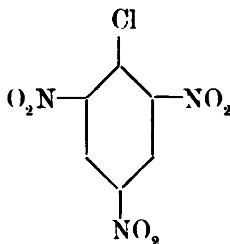
1,3,5-Trinitrobenzol.

Nach Hepp[1]) und Lobry de Bruyn[2]) verfährt man folgendermassen: Je 60 g m-Dinitrobenzol werden mit 1 kg kristallisierter rauchender Schwefelsäure und 500 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,52) 1 Tag lang auf 100° und 4 Tage lang auf 110° erhitzt. Man giesst dann die Reaktionsmasse in Eiswasser, filtriert, wäscht mit Wasser, dann mit verdünnter Sodalösung aus und kristallisiert aus Alkohol um.

Zweckmässig lässt sich Trinitrobenzol auch darstellen durch einstündiges Kochen von 10 g Trinitrobenzoësäure (s. S. 571) mit 200 ccm Wasser.

Eigenschaften: Hellgelbe Prismen. Etwas löslich in siedendem Wasser, leicht in Aether und Alkohol, sehr leicht in Benzol.

Pikrylchlorid,



1-Chlor-2,4,6-Trinitrobenzol.

Man mischt nach Jackson und Gazzolo[3]) 25 g trockene Pikrinsäure mit 50 g Phosphorpentachlorid in einem grossen Erlenmeyerkolben, der mit einem Luftkühler versehen ist, und erwärmt

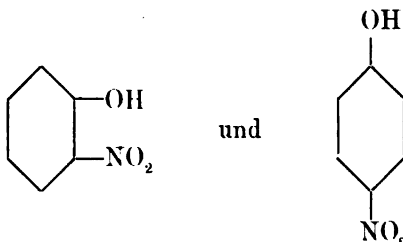
---

1) Ann. **215** (1882) 345.
2) Rec. trav. chim. Pays-Bas **13** (1894) 149.
3) Am. Chem. J. **23** (1900) 384.

(zunächst vorsichtig), bis die eintretende lebhafte Reaktion vorüber ist und der Inhalt des Kolbens eine sehr dunkelbraune Farbe angenommen hat. Nach dem Erkalten stellt man den Kolben in Eis und behandelt seinen Inhalt mit Eiswasser, wobei man darauf achtet, dass die Temperatur nicht beträchtlich steigt. Der gebildete Rückstand wird abfiltriert, getrocknet, mit Aether gewaschen und aus einer Mischung von Benzol und Alkohol umkristallisiert.

Eigenschaften: Gelbe Tafeln oder Prismen vom Schmp. 83°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in siedendem Alkohol. Geht beim Kochen mit Sodalösung in Pikrinsäure über.

o-Nitrophenol und **p-Nitrophenol,**



Bei der Nitrierung von Phenol entsteht stets das o- und das p-Substitutionsprodukt nebeneinander. Um Bildung höherer Nitroverbindungen zu vermeiden, führt man die Nitrierung zweckmässig nach folgender Vorschrift von Henle [1]) aus: 50 g Phenol, durch Erwärmen mit 5 ccm Wasser verflüssigt, werden unter Schütteln und Kühlung mit Wasser allmählich in 300 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,11 eingetropft, wobei Braunfärbung und Harzabscheidung eintritt. Dann lässt man mehrere Stunden unter zeitweisem Umschütteln in kaltem Wasser stehen, giesst die Säure tunlichst ab, wäscht das harzige, im Kolben bleibende Oel einige Male mit Wasser und destilliert es mit Wasserdampf. o-Nitrophenol geht als gelbes, schnell erstarrendes Oel über. Die schon völlig reinen Kristalle werden abgepresst und im nicht evakuierten Exsikkator getrocknet.

Ausbeute 16—20 g.

Zur Isolierung des p-Nitrophenols kocht man den harzigen Destillationsrückstand mit ca. 300 ccm 10proz. Natronlauge und etwas Tierkohle, dampft das noch heisse, dunkle Filtrat ein, bis ein herausgenommener Tropfen erstarrt, und lässt erkalten. Das abgeschiedene p-Nitrophenolnatrium wird abgesaugt, mit 10proz. Natronlauge ge-

---

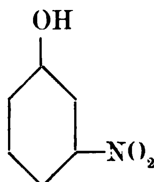
[1]) Anleitung f. d. org. präp. Praktikum. Leipzig 1909. Akad. Verlagsgesellschaft.

waschen, auf Ton abgepresst und, falls es noch nicht rein gelb ist, in wenig Wasser gelöst und mit konzentrierter Natronlauge gefällt. Aus der heissen wässerigen Lösung scheidet verdünnte Salzsäure das p-Nitrophenol als kristallinisch erstarrendes Oel ab. Schliesslich wird das Produkt aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert.

Eigenschaften: o-Nitrophenol bildet schwefelgelbe Nadeln oder Prismen vom Schmp. 44°. Sdp. 214°. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in heissem. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Wasserdampf flüchtig.

p-Nitrophenol bildet farblose Nadeln oder monokline Säulen vom Schmp. 114°. In Wasser nicht unbeträchtlich löslich; sehr leicht löslich in Alkohol. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

m-Nitrophenol,



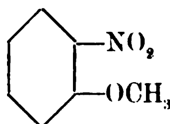
Man löst nach Bantlin [1]) m-Nitranilin in soviel verdünnter Schwefelsäure, dass beim Abkühlen ein dicker Brei des Sulfates entsteht, und fügt unter guter Kühlung so lange Kaliumnitritlösung hinzu, bis alles gelöst ist. Man verdünnt dann mit verdünnter Schwefelsäure (auf 10 g Nitranilin $1^1/_2$ Liter Säure 1 : 10), kocht und schüttelt die filtrierte Lösung mit Aether aus. Nach dem Verdunsten des Aethers reinigt man nach Henriques [2]) die Substanz am besten so, dass man sie mit verdünnter Salzsäure (1 : 10) auskocht, die Lösung bis etwa 40—50° erkalten lässt und abgiesst oder filtriert. Versäumt man diese Vorsichtsmassregel, so fällt der grösste Teil der Substanz ölig und gelb aus, während man sie auf die angegebene Weise leicht schneeweiss erhält.

Eigenschaften: Dicke, gelbe Kristalle (nach Henriques farblose Kristalle) vom Schmp. 96°. Sdp. 194° bei 70 mm Druck. Destilliert bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

---

1) Ber. **11** (1878) 2100.
2) Ann. **215** (8812) 323.

o-Nitroanisol,



I. Aus Anisol.

Nach einer Methode von Pictet und Khotinsky[1]) lässt sich Anisol leicht mittels Azetylnitrat nitrieren.

Die Darstellung des Azetylnitrates erfolgt nach den genannten Autoren in der Weise, dass man Salpetersäureanhydrid (durch Destillation von konzentrierter Salpetersäure und Phosphorpentoxyd bereitet) in die gleiche Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid einträgt. Es erfolgt sofortige Auflösung ohne merkliche Temperaturerhöhung. Das Produkt wird der fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Unter 70 mm Druck geht das Azetylnitrat als farblose, leicht bewegliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,24 (bei 15°) über. Es zieht begierig Wasser an und wird davon in seine Komponenten zerlegt.

Die Ausführung der Nitrierung geschieht in folgender Weise[2]): Eisgekühltes Anisol wird langsam mit der äquimolekularen Menge Azetylnitrat versetzt, drei Stunden sich selbst überlassen und unter vermindertem Druck destilliert. Neben einem Vorlauf erhält man o-Nitroanisol in einer Ausbeute von mehr als 90%.

II. Aus o-Nitrophenol.

Nach Ullmann[3]) werden 30 g fein gepulvertes, bei 105° getrocknetes o-Nitrophenolnatrium noch warm in einen Ballon eingefüllt und mit 10 ccm Toluol und 24 ccm frisch destilliertem Dimethylsulfat übergossen. Unter zeitweisem Rühren erhitzt man während einer Stunde im Oelbade auf 110—120°, bis die orangegelbe Farbe der Schmelze verschwunden ist. Man verdünnt dann mit Wasser, macht alkalisch, kocht auf und extrahiert das gebildete o-Nitroanisol mit Aether. Das Reaktionsprodukt wird im Vakuum fraktioniert.

Ausbeute 26 g (93% der Theorie).

Eigenschaften: Flüssigkeit, die bei Eiskälte erstarrt. Schmelzpunkt 9°; Sdp. 276° bei 734 mm Druck.

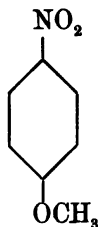
---

[1]) Ber. **40** (1907) 1163.

[2]) Weyl, Methoden der org. Chemie. Leipzig 1911. Verlag von G. Thieme.

[3]) Ann. **327** (1903) 114.

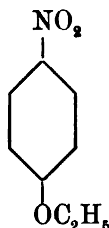
p-Nitroanisol,



Nach Ullmann [1]) werden 14 g p-Nitrophenol in 55 ccm 10proz. Natronlauge gelöst und mit 10 ccm Dimethylsulfat einige Zeit kräftig geschüttelt. Es scheiden sich 11,2 g p-Nitroanisol aus. Aus der alkalischen Mutterlauge kann nach Zusatz von wenig Dimethylsulfat noch eine kleine Menge Aether gewonnen werden.

Eigenschaften: Grosse rhombische Säulen vom Schmp. 54°. Sdp. 258—260°. Spez. Gew. 1,233 bei 20°.

p-Nitrophenetol,



Die Darstellung von p-Nitrophenetol durch Erhitzen von p-Nitrophenolnatrium mit äthylschwefelsaurem Salz ist nicht ungefährlich, weil dabei gelegentlich Explosionen eintreten. H. Erdmann [2]) empfiehlt daher die folgende Methode, welche bei peinlichem Ausschluss von Wasser gute Ausbeuten liefert:

200 g sehr sorgfältig bei 110° getrocknetes p-Nitrophenolnatrium werden mit 1 Liter absolutem, über frisch gebranntem Kalk entwässertem Alkohol übergossen und nach Zugabe von 140 g Bromäthyl im eisernen Autoklaven 4 Stunden lang auf 100° erhitzt. Man destilliert dann den Alkohol ab, versetzt den Rückstand mit Wasser, saugt das rasch erstarrende p-Nitrophenetol ab und reinigt es durch Destillation im Vakuum oder durch Wasserdampfdestillation.

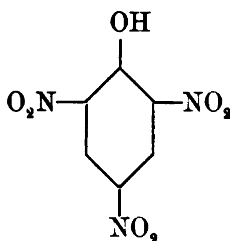
Eigenschaften: Weisse, kurze, dicke Prismen von anisartigem Geruch, die bei 60° schmelzen. Siedepunkt unter 758 mm Druck 283°. Vollkommen unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

---

[1]) Ann. 327 (1903) 115.

[2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

2,4,6-Trinitrophenol (1),

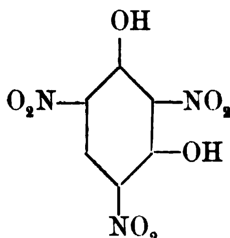


Pikrinsäure.

Pikrinsäure ist ein billiges Produkt der Grosstechnik, dessen Darstellung im Laboratorium nicht lohnend wäre.

Eigenschaften: Vollkommen reine Pikrinsäure ist farblos. Durch Absorption von Ammoniak aus der Luft färbt sie sich rasch gelb. Das gewöhnliche Präparat des Handels ist hellgelb. Schmp. 122,5°. Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt; verpufft bei raschem Erhitzen. Schmeckt sehr bitter. 100 Teile Wasser lösen bei 5° 0,626 Teile, bei 15° 1,161 Teile, bei 20° 1,225 Teile, bei 77° 3,89 Teile Säure. Benzol löst bei gewöhnlicher Temperatur 8—10% Pikrinsäure. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

2,4,6-Trinitroresorzin,



Styphninsäure.

Die Darstellung von Styphninsäure erfolgt nach Merz und Zetter[1]) mit guter Ausbeute in folgender Weise:

Man sulfuriert zunächst Resorzin, indem man letzteres fein gepulvert in kleinen Portionen zur 5—6fachen Menge konzentrierter, auf etwa 40° erwärmter Schwefelsäure hinzusetzt. Dabei ist kräftig umzurühren; ein neuer Zusatz soll erst dann erfolgen, wenn die eingetragene Substanz sich vollständig gelöst hat, da sonst rote Knollen entstehen, welche bei der weiteren Verarbeitung sehr lästig werden. Die Auflösung geht rasch und unter so viel Wärmeentwicklung vor sich, dass die Temperatur auch ohne weitere Wärmezufuhr auf 40° bleibt oder sogar um

[1]) Ber. **12** (1879) 2037.

einige Grad höher steigt. Sobald alles Resorzin gelöst ist, giesst man die rote klare Lösung in eine grosse flache Schale und stellt diese aufs Wasserbad. Die Flüssigkeit erstarrt hier sehr bald zu einem steifen Brei von feinen Nadeln der Disulfosäure. Man kühlt nun die Schale mittels Eiswasser und lässt unter tüchtigem Umrühren konzentrierte Salpetersäure, welcher etwa 10 Gewichtsprozente Wasser zugefügt worden sind, eintropfen. Die Temperatur der Mischung soll dabei 10—12° nicht überschreiten. Die Reaktionsmasse wird bald gelb und setzt mehr und mehr gelbe, kristallinische Produkte ab. Weiterhin verwendet man Salpetersäure ohne Wasserzusatz und endlich rauchende Salpetersäure. Der gesamte Säurezusatz soll etwa das 2—2$^1/_2$fache der nach der Theorie notwendigen Menge ausmachen.

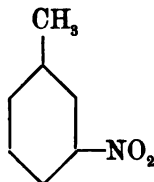
Die Reaktionsmasse, ein Brei aus körnig kristallinischer, gelblicher Substanz mit rötlicher Flüssigkeit, wird über Nacht sich selbst überlassen, dann allmählich in das 1$^1/_2$—2fache Volumen kaltes Wasser eingetragen, worauf man das ausgeschiedene hellgelbe Nitroprodukt durch Dekantieren und dann auf dem Saugfilter bis zum Verschwinden aller Schwefelsäure wäscht. Schliesslich wird auf dem Wasserbade getrocknet.

Durch Eindampfen der Mutterlaugen lassen sich weitere, nicht unerhebliche Mengen der Substanz erhalten.

Ausbeute ca. 90—95% der Theorie.

Eigenschaften: Grosse, schwefelgelbe, hexagonale Kristalle vom Schmp. 175°. Löst sich in 156 Teilen Wasser von 14° und wird aus der Lösung schon durch kleine Mengen einer starken Säure gefällt. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Verpufft bei raschem Erhitzen.

m-Nitrotoluol,



Für die Darstellung von m-Nitrotoluol gibt das Lehrbuch von V. Meyer und J. Jacobson[1]) folgende Vorschrift:

100 g p-Azettoluidid — erhältlich durch 15stündiges Kochen von 2 Teilen p-Toluidin mit 3 Teilen Eisessig, Eingiessen des Reaktionsproduktes in Wasser, Filtrieren, Waschen und Trocknen — werden mit einem Gemisch von 200 g gewöhnlicher konzentrierter Salpetersäure

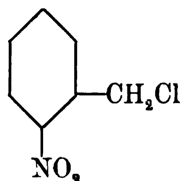
[1]) II, 1, Leipzig 1902. Verlag von Veit & Co.

und 200 g rauchender Salpetersäure nitriert. Man verfährt dabei so, dass man das Azettoluidid in Portionen von 2—3 g zur Salpetersäure bringt, bis die Temperatur von 35 ° erreicht ist; von nun an kühlt man durch Einstellen in Wasser und trägt weiter kleine Portionen unter stetem Umrühren in solchem Tempo ein, dass die Temperatur zwischen 35 und 40 ° bleibt. Nachdem alles eingetragen ist, rührt man noch einige Minuten um, lässt kurze Zeit stehen und giesst in viel Wasser. Das abgeschiedene Nitroazettoluidid wird filtriert, mit Wasser ausgewaschen, tüchtig abgesaugt und endlich von dem anhängenden Wasser befreit, indem man es im Wasserbade schmilzt und nach dem Erkalten das Wasser von dem wieder erstarrten Kristallkuchen abgiesst.

Das so gewonnene Nitroazettoluidid löst man in möglichst wenig heissem Alkohol und setzt etwas mehr als 1 Mol. Aetzkali, in möglichst wenig Wasser gelöst, hinzu. Die Reaktion vollzieht sich unter kurzem Aufkochen, und beim Erkalten kristallisiert das Nitrotoluidin in roten Nadeln (Schmp. 116 °). Letzteres wird nun in 3 Teilen Alkohol gelöst und allmählich mit 3 Teilen konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Nach dem Erkalten lässt man (unbekümmert darum, ob ein Teil des Nitrotoluidins sich als Sulfat wieder abgeschieden hat) tropfenweise eine möglichst gesättigte wässerige Lösung von etwas mehr als 1 Mol. Natriumnitrit unter häufigem Schütteln zufliessen, erhitzt darauf zur Vollendung der Reaktion auf dem Wasserbade, bis die Stickstoffentwicklung aufhört, destilliert dann den Alkohol ab, treibt das Nitrotoluol mit Wasserdampf über, trocknet es mit Chlorkalzium und rektifiziert es.

Eigenschaften: Flüssigkeit, die in Eiskälte erstarrt. Schmp. + 16 °. Sdp. 230—231 °. Spez. Gew. 1,168 bei 22 °.

o-Nitrobenzylchlorid,



Nach einer Methode von Häussermann und Beck[1]) werden 200 g reines o-Nitrotoluol in einem Kolben mit 100 g Schwefel gemischt und im Oelbade erhitzt. Sobald die Temperatur auf 120—130 ° gestiegen ist, leitet man einen sorgfältig getrockneten Chlorstrom in möglichst feiner Verteilung durch die Mischung. Ein an den Kolben angesetzter nicht zu kurzer Kühler verdichtet die mit den entweichenden Salzsäure-

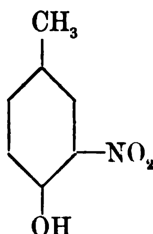
[1]) Ber. **40** (1907) 4324.

und Chlordämpfen mitgerissenen Mengen von Nitrotoluol. Die entweichenden Gase werden in Absorptionsgefässen mit Wasser und Natronlauge unschädlich gemacht. Nach ca. 10stündigem Erhitzen auf 120—130° ist in dem austretenden Gasgemenge keine nennenswerte Quantität von Salzsäure mehr nachweisbar. Man unterbricht dann die Operation, behandelt das Reaktionsprodukt zur Zerstörung des darin enthaltenen Chlorschwefels mit Wasser und destilliert die durch ausgeschiedenen Schwefel stark getrübte Flüssigkeit mit Wasserdampf.

Zunächst geht unverändertes o-Nitrotoluol über; die schwerer flüchtigen Teile des Destillates werden gesondert aufgefangen und vom Wasser getrennt. Nach mehrtägigem Stehen bei niedriger Temperatur scheiden sich gut ausgebildete rhombische Kristalle von o-Nitrobenzylchlorid ab (ca. 30 g), die nach dem Abpressen des anhängenden Oeles aus Alkohol umkristallisiert werden. Selbst bei Anwendung sehr starker Kühlung gelingt es jedoch nicht, die ganze Menge (30%) des gebildeten o-Nitrobenzylchlorides aus dem öligen Destillat auszuscheiden.

Eigenschaften: Derbe Kristalle, die bei 47—49° schmelzen. Leicht löslich in heissem Benzol, Aether und Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol.

o-Nitro-p-Kresol,



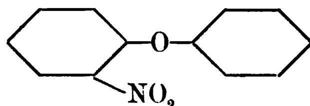
Nach G. Schultz[1]) werden 100 g p-Kresol (Schmp. 36°) in 200 g Benzol gelöst und während 1 Stunde unter Umrühren und Kühlen mit Wasser bei ca. 20° und mit 300 g Salpetersäure (aus 1 Teil roher Salpetersäure und 1 Teil Wasser) behandelt. Dann wird das Gemisch eine Zeitlang geschüttelt und nach Absitzen der beiden Schichten die unten befindliche Salpetersäure abgezogen. Die Benzollösung wird mit Wasserdampf behandelt, wobei das Benzol mit etwas o-Nitro-p-Kresol zuerst übergeht. Letzteres wird mit Natronlauge daraus entfernt und aus dem Natriumsalz wieder in Freiheit gesetzt. Das gesamte Nitro-Kresol wird darauf mit Wasserdampf übergetrieben.

Ausbeute 126 g (89% der Theorie).

Eigenschaften: Gelbe Nadeln vom Schmp. 32—33°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

[1]) Ber. **25** (1892) 2445.

o-Nitrodiphenyläther,



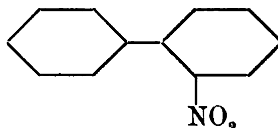
Die Verbindung wird nach Häussermann und Teichmann[1]) durch Einwirkung von o-Nitrochlorbenzol auf Kaliumphenolat erhalten. Handelt es sich um die Darstellung von kleinen Quantitäten, so wendet man nach Ullmann[2]) am besten Nitrobrombenzol an, sowie Kaliumphenolat, das aus metallischem Kalium frisch bereitet wird.

2 g Kalium werden in 20 g Phenol gelöst, dann 10 g o-Nitrobrombenzol hinzugefügt und während 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Das erhaltene Produkt wird in Aether gelöst, vom Natriumbromid abfiltriert und mit Natronlauge geschüttelt. Die ätherische Lösung liefert nach dem Verdunsten den o-Nitrodiphenyläther. Zur Reinigung kann man ihn im Vakuum destillieren.

Ausbeute quantitativ.

Eigenschaften: Hellgelbes Oel vom Siedepunkt gegen 205° (bei 45 mm Druck) oder 235° (bei 60 mm Druck). Leicht löslich in Eisessig, schwer in kaltem Alkohol.

o-Nitrobiphenyl,



o-Nitrobiphenyl erhält man nach H. Keller[3]) als Nebenprodukt bei der Darstellung von p-Nitrobiphenyl. Nachdem man aus der bei der Gewinnung von p-Nitrobiphenyl erhaltenen Eisessigmutterlauge (s. dort) durch vorsichtigen Wasserzusatz die Hauptmenge dieses Produktes ausgeschieden hat, versetzt man das Filtrat mit viel Wasser, wäscht das gefällte dickflüssige Oel mit Wasser und nimmt es mit Aether auf. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung wird der Aether abgedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Das o-Nitrobiphenyl geht unter 22 mm Druck bei 198°, unter 36 mm bei 204° als hellgelbes Oel über, das beim Reiben oder Impfen zu tafelförmig vereinigten spiessigen Nadeln vom Schmp. 37° erstarrt.

---

[1]) Ber. **27** (1894) 1448.

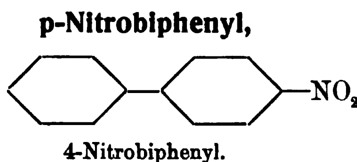
[2]) Ber. **29** (1896) 1880.

[3]) Dissertation, München 1911.

Bei der Nitrierung von 1 kg Biphenyl in der für die Darstellung des p-Nitrobiphenyls angegebenen Weise erhält man etwa 200 g der o-Verbindung.

Eigenschaften: Dicke hellgelbe Tafeln (aus Alkohol) vom Schmp. 37°. Siedet unzersetzt bei etwa 320°.

p-Nitrobiphenyl,



4-Nitrobiphenyl.

1. 10 g Biphenyl werden nach Ullmann[1]) in 15 ccm Eisessig gelöst und zur warmen Lösung ein Gemisch von 20 ccm Salpetersäure (1,5 spez. Gew.) und 15 ccm Eisessig hinzugefügt. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich 8 g reines Nitrobiphenyl aus.

2. p-Nitrobiphenyl lässt sich nach Angaben von H. Keller[2]) nach Lüddens[3]) in folgender Weise am besten darstellen:

Man löst 50 g Biphenyl in 200 g heissem Eisessig, lässt die Flüssigkeit auf 60° abkühlen und setzt dann eine Mischung von 160 g roter rauchender Salpetersäure und 160 g Eisessig, die noch nicht erkaltet ist, hinzu. Unter Entwicklung dicker, roter, nitroser Dämpfe tritt nach einigem Stehen eine ziemlich heftige Reaktion ein. Nachdem die Reaktionsflüssigkeit auf 25—30° erkaltet ist, kratzt man die Gefässwand mit einem Glasstab und lässt an einem kühlen Ort über Nacht stehen. Dabei scheidet sich p-Nitrobiphenyl in prächtig ausgebildeten, gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 115° aus. Man filtriert dasselbe ab; eine weitere Menge der Verbindung erhält man, wenn man zur Mutterlauge vorsichtig so lange Wasser zusetzt, als das ausfallende Produkt ganz fest (nicht schmierig) ist. Durch Umkristallisieren aus siedendem Eisessig erhält man auch diese Portion vollkommen rein.

Die Ausbeute an p-Nitrobiphenyl entspricht etwa 60% der Theorie. Die Anwendung grösserer Mengen als 50 g Biphenyl in einer Portion verschlechtert die Ausbeute wesentlich.

Eigenschaften: Prächtige gelbliche Nadeln vom Schmp. 115° nach Keller, nach Lüddens und Ullmann 113°. Sdp. 340°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Chloroform und Aether.

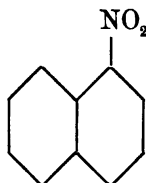
---

[1]) Ann. **332** (1904) 52.

[2]) H. Keller, Dissertation, München 1911.

[3]) Ber. **8** (1875) 871.

α-Nitronaphthalin,

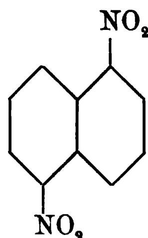


Die Darstellung von α-Nitronaphthalin gelingt nach Houben [1]) befriedigend in folgender Weise:

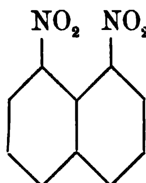
Man lässt Naphthalin mit 5—6 Teilen Salpetersäure (spez. Gew. 1,33) mehrere Tage in der Kälte stehen, filtriert ab, wäscht mit Wasser aus und trocknet, reibt dann das Rohprodukt mit wenig Alkohol an, löst in kaltem Schwefelkohlenstoff, filtriert und destilliert das Lösungsmittel ab. Etwa vorhandenes Dinitronaphthalin bleibt beim nochmaligen Lösen in wenig Schwefelkohlenstoff zurück. Man destilliert nach der Filtration das Lösungsmittel wieder ab und kristallisiert den Rückstand aus Alkohol.

Eigenschaften: Feine gelbe glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 61°.

1,5-Dinitronaphthalin und 1,8-Dinitronaphthalin,



und



Man geht nach Friedländer [2]) zweckmässig vom Mononitronaphthalin aus, löst dasselbe in ca. 4—5 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und nitriert unter Kühlung bei 0° mit der berechneten Menge Salpeterschwefelsäure (aus 1 Teil Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 und 2 Teilen Schwefelsäure). Die anfangs rote Lösung wird durch ausgeschiedenes Dinitronaphthalin dickbreiig und weiss. Es entstehen hiebei ausschliesslich 1,8- und 1,5-Dinitronaphthalin (annähernd im Verhältnis 2 : 1).

Die Trennung der beiden Verbindungen geschieht am besten mittels technischem Pyridin. Man filtriert nach dem Verdünnen des Nitriergemisches, wäscht mit Wasser aus, trocknet und löst die Sub-

---

[1]) Weyl, Die Methoden d. org. Chemie. Leipzig 1911. Verlag von G. Thieme.

[2]) Ber. **32** (1899) 3531.

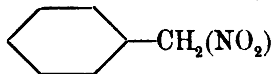
stanz in 6 Teilen heissen Pyridins. Beim Erkalten kristallisiert fast alles 1,5-Dinitronaphthalin rein aus, während sich 1,8-Dinitronaphthalin erst nach dem Abdestillieren auf etwa $^1/_3$ des Volumens in dicken gestreiften Tafeln ausscheidet.

Zur Trennung lässt sich auch die sehr verschiedene Löslichkeit in konzentrierter Schwefelsäure verwenden. Man löst in diesem Falle 100 g Mononitronaphthalin in 600 g Schwefelsäure (66° Bé.), nitriert zunächst in der Kälte mit 52 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) und 260 g Schwefelsäure und erwärmt dann auf 80—90° bis zur vollständigen Lösung der ausgeschiedenen Dinitrokörper. Beim Erkalten auf 20° scheidet sich fast sämtliches 1,5-Dinitronaphthalin in schönen Nadeln aus, die sich über Asbest leicht absaugen lassen und fast ganz rein sind. 1,8-Dinitronaphthalin wird aus dem schwefelsauren Filtrat mit Wasser gefällt und durch Umkristallisieren gereinigt.

Eigenschaften: 1,5-Dinitronaphthalin bildet sechsseitige Nadeln (aus Eisessig) vom Schmp. 211°. Wenig löslich in den meisten Lösungsmitteln.

1,8-Dinitronaphthalin bildet rhombische Tafeln vom Schmp. 170°. Es lösen bei 19° 100 Teile Chloroform 1,096 Teile, 100 Teile Alkohol (88proz.) 0,1886, 100 Teile Benzol 0,72 Teile.

Phenyl-nitromethan,



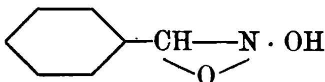
Nach einer Methode von Holleman[1]) gestaltet sich die Darstellung von Phenylnitromethan folgendermassen: Man übergiesst je 17 g Silbernitrat unter Abkühlen mit 12 g vorher gekühltem Benzylchlorid, lässt das Gemisch 1 Tag lang stehen, zieht es dann mit Aether aus, trocknet die ätherische Lösung mit Chlorkalzium, verdunstet den Aether und versetzt je 100 g des Rückstandes mit 100 ccm einer Lösung von 4 g Natrium in 100 g absolutem Methylalkohol. Das gefällte Salz wird abgepresst, je 50 g desselben werden in Wasser gelöst, die Lösung wird ausgeäthert, dann mit 1 Aequivalent Essigsäure (1 Mol.) versetzt und wieder ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Chlorkalzium wird der Aether verdampft. Es hinterbleibt Phenylnitromethan.

Eigenschaften: Gelbes Oel, welches in einer Eis-Kochsalz-Kältemischung nicht erstarrt. Siedet unter 35 mm Druck bei 141—142° (unter geringer Zersetzung); unter gewöhnlichem Druck erhitzt siedet

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **13**, 405.

es bei 225—227°, dabei in Benzaldehyd, Wasser und Stickoxyd zerfallend. Geht mit Alkalien in die Salze des Isophenylnitromethans über, aus denen es durch Kohlensäure oder Essigsäure wieder unverändert gefällt wird.

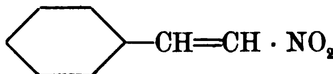
Iso-Phenyl-nitromethan,



Isophenylnitromethan erhält man nach Hantzsch[1]), wenn man eine konzentrierte eiskalte Lösung des Natriumsalzes von Phenylnitromethan unter Kühlung mit starker Salzsäure versetzt. Es scheidet sich dann die Verbindung als weisse kristallinische Fällung aus. Man kann sie umkristallisieren durch Lösen in Aether und Fällen mittels Petroläther.

Eigenschaften: Weisse Kriställchen, die rasch erhitzt bei 84° schmelzen. Leicht löslich in Aether und Alkohol, schwerer in Benzol, fast gar nicht in Petroläther. Im Gegensatz zum gewöhnlichen Phenylnitromethan leicht löslich in Sodalösung.

Phenylnitroäthylen,



ω-Nitrostyrol.

Wenn es sich um Darstellung grösserer Mengen Phenylnitroäthylens handelt, ist die Darstellung aus Benzaldehyd und Nitromethan zu empfehlen. Will man dagegen rasch und bequem in den Besitz geringerer Mengen ω-Nitrostyrols gelangen, so wird man zweckmässig von der Zimtsäure ausgehen, da die Destillation mit Nitrit nur $^1/_2$ Stunde Zeit erfordert und das erhaltene Produkt sofort rein ist.

I. Aus Benzaldehyd und Nitromethan.

Nach Thiele[2]) werden 35 g frisch destillierter Benzaldehyd mit 30 ccm absolutem Methylalkohol und 20 g Nitromethan gut vermischt und in einer Kältemischung abgekühlt. Dazu lässt man langsam eine Lösung von 14 g Kalium in 50 ccm absolutem Methylalkohol einfliessen. Nach Zugabe der Kaliummethylatlösung scheidet sich das Kaliumsalz des

[1]) Ber. **29** (1896) 700.
[2]) Ber. **32** (1899) 1293.

ω-Nitrostyrols als farblose Masse aus. Durch Zugabe von 1 Liter Eiswasser wird es fast klar in Lösung gebracht. Aus der eiskalten Lösung fällt verdünnte Schwefelsäure das ω-Nitrostyrol als gelbes, in der Kälte erstarrendes Oel. Der Kristallbrei wird rasch abgesaugt und noch feucht aus Aethylalkohol umkristallisiert.

II. Aus Zimtsäure und Natriumnitrit.

Nach H. Erdmann[1]) werden in einem Kolben von ca. 1 Liter Inhalt 20 g Zimtsäure mit 100 ccm 10proz. Natriumnitritlösung übergossen. Das Gemisch wird mit Wasserdampf destilliert. Es entweicht Stickoxyd, und mit den Wasserdämpfen geht das Phenylnitroäthylen in sofort erstarrenden Oeltröpfchen über. Man filtriert vom Wasser ab und kristallisiert aus Petroläther um.

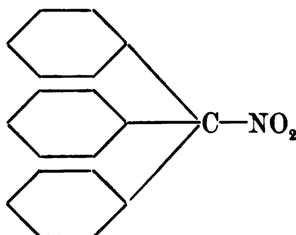
Ausbeute ca. 1 g (15% der Theorie).

Die Hauptmenge der angewandten Zimtsäure befindet sich als Natronsalz in der rückständigen Lösung. Sie kann daraus durch Schwefelsäure gefällt und zu einer neuen Operation benutzt werden.

Eigenschaften: Schwefelgelbe lichtempfindliche Nadeln (aus heissem Petroläther) vom Schmp. 58°. Siedet bei 250—260° unter starker Zersetzung. Besitzt starken Zimtgeruch. Rötet, wenn es auf die Haut gebracht wird, dieselbe stark und bewirkt lebhaftes Brennen. Die Schleimhäute des Auges und der Nase werden von den mit Phenylnitroäthylen beladenen Wasserdämpfen stark affiziert.

Wenig löslich in heissem Wasser, fast unlöslich in kaltem. Sehr leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform, leicht in Eisessig und Alkohol, weniger leicht in Petroläther.

Triphenyl-nitromethan,



Nach Schlenk und L. Mair[2]) erhält man Triphenylnitromethan auf folgende Weise: Man leitet in einen mit Gasableitungsrohr versehenen Kolben, welcher eine ziemlich konzentrierte ätherische

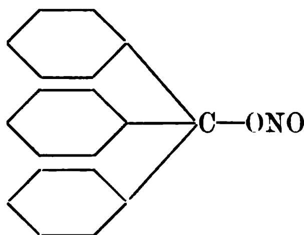
[1]) Ber. **24** (1891) 2773.
[2]) Ber. **44** (1911) 1172.

Lösung von Triphenylmethyl enthält, unter sorgfältigem Luftausschluss einen Strom von Kohlendioxydgas, der vorher durch flüssiges, reines Stickstofftetroxyd geschickt wurde und sich dort mit Stickstoffdioxyd bzw. -tetroxyd beladen hatte. Zur Steigerung seines Gehaltes an Stickstoffdioxyd durch Dissoziation des vorhandenen Stickstofftetroxydes lässt man diesen Gasstrom noch vor seinem Eintritt in das Reaktionsgefäss eine Glasröhre passieren, welche mit einem Bunsenbrenner erhitzt wird. Die Lösung absorbiert das braune Gas begierig und entfärbt sich nach einiger Zeit vollständig. Vor der vollkommenen Entfärbung tritt dabei ganz dieselbe Erscheinung des Farbloswerdens und Wiederauftretens der gelben Farbe auf, wie sie bei der Einwirkung von Luftsauerstoff auf Triphenylmethyllösungen zu beobachten ist. Schon während des Einleitens von Stickstoffdioxyd beginnt die Ausscheidung eines feinen Kristallpulvers. Man unterbricht den Prozess, sobald vollkommene Entfärbung der Lösung eingetreten ist, lässt die Flüssigkeit noch einige Minuten unter Ueberleiten von reinem Kohlendioxyd stehen, saugt das abgeschiedene Kristallpulver an der Pumpe ab und wäscht mit Aether aus.

Man hat während der Darstellung nicht nur sorgfältigst für Ausschluss von Luft, sondern auch von den geringsten Mengen Feuchtigkeit zu sorgen, da letztere eine vollkommene Zersetzung der Reaktionsprodukte herbeiführen.

Eigenschaften: Farbloses Pulver, aus biegsamen glänzenden Blättchen bestehend. Schmp. 147°. Die Verbindung ist wenig löslich in Aether, ziemlich leicht löslich in Benzol und Chloroform. Beim Kochen mit Eisessig zersetzt sie sich unter Entwicklung nitroser Gase.

Triphenylmethylnitrit,



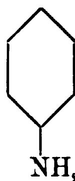
Man leitet nach Schlenk und L. Mair[1]) in eine gesättigte, absolut-ätherische Lösung von Triphenylkarbinol unter sorgfältigem Ausschluss von Feuchtigkeit einen mit Phosphorpentoxyd getrockneten Strom von nitrosen Gasen, wie er beim Zutropfen von konzentrierter

[1]) Ber. **44** (1911) 1173.

Schwefelsäure zu festem Natriumnitrit entsteht. Die Flüssigkeit färbt sich dabei infolge der Bildung von salpetriger Säure blau. Nach etwa $^1/_2$ Stunde unterbricht man das Einleiten, giesst die ätherische Lösung in eine grosse Glasschale, welche sich in einem Exsikkator über Natronkalk befindet und verringert durch Evakuieren das Volumen der Flüssigkeit auf etwa die Hälfte. Es scheidet sich dabei die Verbindung in grossen, farblosen, unregelmässig geformten Kristallen ab, welche abgesaugt, mit Gasolin gewaschen und rasch auf Ton im Vakuum getrocknet werden.

Eigenschaften: Farblose Kristalle, welche unscharf zwischen 95 und 100° schmelzen. Etwas über dem Schmelzpunkt zersetzt sich die Substanz unter lebhafter Gasentwicklung. Sie ist sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, etwas weniger in Gasolin. Beim Stehen an feuchter Luft stösst sie unter Zersetzung Stickoxyde aus.

Anilin,



Amidobenzol.

Anilin ist ein Produkt der Grosstechnik. Die Handelsware ist gewöhnlich gelblich bis braungelb gefärbt und enthält in der Regel etwas Toluidin. Reines Anilin wird am sichersten durch Nitrieren von toluolfreiem Benzol und Reduktion des dabei gewonnenen Nitrobenzols erhalten.

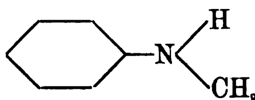
Ganz farblos erhält man Anilin, wenn man die Base bis zur Entfärbung am Rückflusskühler mit Zinkstaub kocht und dann abdestilliert.

Eigenschaften: Schwach aromatisch riechendes, farbloses Oel, das bei —5,96° erstarrt, bei 182° (unter 760 mm Druck) siedet und bei 15° das spez. Gew. 1,0254 besitzt. Es ist in Wasser wenig löslich (1000 ccm Wasser lösen ca. 35 ccm Anilin), nimmt seinerseits aber eine nicht unbeträchtliche Menge Wasser auf (1000 ccm Anilin nehmen 52 ccm Wasser auf). Es mischt sich in jedem Verhältnis mit Alkohol, Aether und den meisten organischen Solventien. Die Lösungen der Anilinsalze reagieren sauer.

Prüfung.

Auf Kohlenwasserstoffe und Nitrobenzol. 5 ccm Anilin sollen sich in 10 ccm Salzsäure (1,124—1,126) klar lösen; wird diese Lösung mit 15 ccm Wasser verdünnt, so darf nach dem Erkalten keine Trübung wahrnehmbar sein.

Monomethylanilin,



Für die präparative Darstellung von Monomethylanilin ist folgende Vorschrift von H. Erdmann[1]) empfehlenswert:

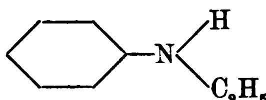
Man beschickt einen säurefest emaillierten Autoklaven mit 250 g Anilinchlorhydrat, welches vorher im Luftbade bei 140° sorgfältig getrocknet worden ist, fügt 90 ccm Methylalkohol hinzu und erhitzt 12 Stunden lang auf 200°. Das Produkt bringt man in einen verschliessbaren Porzellantopf, gibt Kalkmilch aus 100 g gebranntem Marmor dazu und destilliert mit Wasserdampf. Das übergegangene Oel kann man durch Zutropfen von Metaphosphorsäure vom Anilin befreien; man tropft so lange Säure (s. unten) zu, als sich noch Anilinmetaphosphat in fester Form ausscheidet, trennt das Methylanilin durch Absaugen von dem Salz und wäscht mit etwas Aether nach. Nach dem Trocknen über Aetzkali wird die Base mehrmals mit einem Siedeaufsatz sorgfältig fraktioniert. Will man sie absolut frei von Dimethylanilin erhalten, so ist die Reinigung über das Nitrosamin genau in der beim Monoäthylanilin beschriebenen Weise auszuführen.

Die Metaphosphorsäure bereitet man frisch durch Lösen von 30 g glasiger Phosphorsäure (Acid. phosphoric. glaciale) in 100 g Wasser ohne Erhitzen.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 190 bis 191°. Spez. Gew. 0,976 bei 15°.

Ganz reines Monomethylanilin darf sich mit Chlorkalklösung nicht färben.

Monoäthylanilin,



Man erhält nach H. Erdmann[1]) in einem Kolben am Rückflusskühler 100 g Anilin mit 130 g Bromäthyl 1—2 Stunden lang in ge-

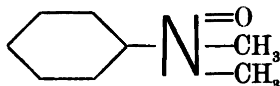
[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

lindem Sieden. Die Mischung erstarrt fast vollständig; man löst in Wasser und verjagt die geringe Menge von unverändertem Bromäthyl durch Kochen. Dann übersättigt man mit etwa 300 ccm 20proz. Natronlauge, trennt die ausgeschiedenen Basen im Scheidetrichter ab und entzieht der wässerigen Lösung den Rest durch einmalige Extraktion mit Aether. Das beim Verdampfen des Aethers hinterbleibende Oel, welches neben Monoäthylanilin noch etwas Anilin und etwas Diäthylanilin enthält, wird in einem Gemisch von 200 ccm rauchender Salzsäure und 1 Liter Wasser gelöst, mit Eis abgekühlt und mit etwa 60 g Natriumnitrit versetzt. Dabei scheidet sich Aethylphenylnitrosamin als dunkles Oel ab, das man, wie oben, mit Hilfe von etwas Aether sammelt. Das nach dem Verdampfen des Aethers hinterbleibende Oel wird in eine Lösung von 350 g Zinnchlorür in 400 ccm konzentrierter Salzsäure eingetragen. Die Reduktion erfolgt unter ziemlich starker Erwärmung, die man durch Einstellen des Kolbens in kaltes Wasser mässigen muss. Die salzsaure Lösung wird mit Natronlauge übersättigt und das ausgeschiedene Monoäthylanilin mit Wasserdampf abdestilliert. Dem wässerigen Destillat entzieht man die Base mit Aether, trocknet den ätherischen Auszug über Aetzkali und destilliert. Die Ausbeute beträgt 40—50 g.

Eigenschaften: Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die genau bei 240° siedet und bei 18° das spez. Gew. 0,954 besitzt.

Mit Chlorkalklösung darf keine Farbenreaktion auftreten.

Dimethylanilinoxyd,



I. Darstellung mittels Wasserstoffsuperoxyd.

Nach einer Methode von Bamberger und Tschirner[1]) lässt sich Dimethylanilinoxyd leicht in folgender Weise erhalten:

50 g Dimethylanilin werden mit 1410 ccm käuflichem 3,2proz. Wasserstoffsuperoxyd übergossen und unter gutem Rühren 12 Stunden lang auf 60—70° erwärmt. Nach dieser Zeit ist nicht nur sämtliches Oel, sondern auch der Geruch desselben verschwunden. Man dampft die von geringen anorganischen Beimengungen abfiltrierte Oxydationsflüssigkeit über freier Flamme auf die Hälfte ihres Volumens ein und fällt durch Zusatz von 95 g Pikrinsäure, gelöst in 1710 ccm kochendem Wasser, zunächst das Pikrat des Oxydes aus, welches in der Regel ohne

[1]) Ber. **32** (1899) 346, 1890.

weiteres rein ist und dessen Menge durchschnittlich 90% der Theorie entspricht.

Das Pikrat des Oxydes wird nun zunächst in das Chlorid $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 : O \cdot HCl$, übergeführt. Man erwärmt das vorher fein gepulverte Pikrat mit dem 6—7fachen der erforderlichen Menge konzentrierter Salzsäure, kühlt dann die Flüssigkeit ab und saugt die reichlich abgeschiedene Pikrinsäure ab. Von den letzten Resten der Pikrinsäure wird die Flüssigkeit durch mehrmaliges Ausäthern befreit. Dann dampft man die Lösung auf dem Wasserbade stark ein und befreit den Rückstand von noch vorhandener überschüssiger Salzsäure durch Erhitzen im Vakuum auf 80° (unter Durchsaugen eines schwachen Luftstromes). Sobald eine dem Destillierkolben entnommene Probe gänzlich erstarrt, vermischt man den noch warmen Gefässinhalt mit dem etwa gleichen Volumen heissen absoluten Alkohols und entleert in ein Becherglas. Beim Erkalten kristallisiert das Chlorhydrat sehr rasch in weissen, seideglänzenden Nadeln. Weitere Mengen sind aus dem Filtrat durch Aetherzusatz zu erhalten.

Die Umwandlung in die Base geschieht durch Behandeln des Chlorhydrates mit Silberoxyd. 5 g des Salzes werden in 10 ccm Wasser gelöst und in einer Reibschale mit 6 g frisch gefälltem Silberoxyd verrieben; die saure Reaktion der Flüssigkeit gegenüber Lackmus verschwindet rasch und ist nach kurzer Digestion durch eine stark alkalische ersetzt; gleichzeitig wird der Geruch nach Dimethylanilin deutlich bemerkbar. Die vom Chlorsilber abgesaugte Lösung wird durch Ausäthern von geringen Mengen Dimethylanilin befreit und auf dem Wasserbade bei mässiger Wärme bis zur Sirupkonsistenz eingeengt. Man nimmt den durch etwas Silberoxyd dunkel gefärbten Sirup in absolutem Alkohol auf, setzt so viel trockenen Aether hinzu, dass noch keine Fällung der Base erfolgt, filtriert vom Silberoxyd ab, entfernt das Lösungsmittel durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade und bewahrt das rückständige Oel in einem Exsikkator über Schwefelsäure auf, wo es nach kurzer Zeit — besonders schnell bei niedriger Temperatur — zu langen weissen Nadeln erstarrt.

II. Darstellung mittels Sulfomonopersäure.

Wie Bamberger und Rudolf[1]) gefunden haben, oxydiert Sulfomonopersäure (Caros Reagens) das Dimethylanilin in gleicher Weise wie das Wasserstoffsuperoxyd, aber erheblich rascher; man erhält, neben ganz geringen Mengen Nitrobenzol, fast 100% der theoretischen Ausbeute an Dimethylanilinoxyd.

---

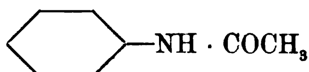
[1]) Ber. **34** (1902) 1082.

In 890 ccm einer schwach sauren, mit Eis gekühlten Lösung der Caroschen Säure (enthaltend 7 g aktiven Sauerstoff) werden portionsweise unter beständigem Schütteln 50 g Dimethylanilin eingetragen. Das Oel löst sich fast augenblicklich mit schwach gelber Farbe auf, indem zugleich der Geruch des Nitrobenzols (und vielleicht auch des Nitrosobenzols) hervortritt. Nach einstündigem Stehen bei Winterkälte wird die inzwischen etwas heller gewordene Flüssigkeit durch Ausäthern von etwa 0,8 g Nitrobenzol befreit, dann vorsichtig (Sauerstoffentwicklung!) mit 33proz. Natronlauge alkalisch gemacht, am nächsten Tage nochmals ausgeäthert und in einer Porzellanschale auf kochendem Wasserbade bis zur eben beginnenden Oelabscheidung eingedampft. Wirft man nun genügende Mengen gepulvertes, wasserfreies Natriumsulfat in die inzwischen hell braunrot gewordene, noch warme Lösung, so scheidet sich das Dimethylanilinoxyd auf der Oberfläche in reichlicher Menge als dunkelbraunes Oel ab, indem sich die darunter befindliche Salzlösung zugleich entfärbt. Nachdem der Schaleninhalt weitere 5 Minuten erhitzt ist, werden die beiden Schichten noch warm im Scheidetrichter getrennt; man lässt dabei das basische Oel so lange im Scheidetrichter, bis sich unter demselben im Scheidetrichter keine Sulfatlösung mehr ansammelt. Das flüssige Dimethylanilinoxyd enthält noch etwas Natriumsalz, welches beim Auflösen in absolutem Alkohol zurückbleibt. Die alkoholische Lösung hinterlässt, im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure eingedunstet, die Base als rasch und vollständig erstarrendes Oel.

Ausbeute 55 g (97% der Theorie).

Eigenschaften: Glasglänzende Prismen, die sehr hygroskopisch sind und an der Luft rasch zerfliessen. Schmp. 152—153°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in Aether und Petroläther. Schmeckt intensiv bitter. Zerfällt wenige Grade oberhalb des Schmelzpunktes unter Bildung von Dimethylanilin.

Azetanilid,



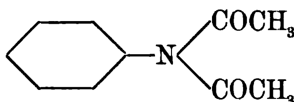
Antifebrin.

Man mischt in einem Rundkolben von etwa 500 ccm 100 g Anilin mit 100 g Eisessig, setzt auf den Kolben eine etwa 1 m lange und 1 ccm weite Glasröhre ein. Der Kolben wird auf einem Drahtnetz so erhitzt, dass die Flüssigkeit beständig in nicht stürmischem Sieden bleibt. Nach etwa 6 Stunden nimmt man eine Probe heraus und sieht, ob die Probe

beim Eintragen in verdünnte Natronlauge (1 + 9) in kurzer Zeit vollständig fest wird, oder ob sich ölige Tropfen abscheiden und Anilingeruch noch bemerkbar ist. Ist Anilin nicht mehr vorhanden, so gibt man die Lösung in etwa 2 Liter kaltes Wasser und lässt unter einigem Umrühren eine Stunde stehen. Hierauf sammelt man auf einer Nutsche, wäscht mit etwas Wasser nach und kristallisiert die Menge mit 3,5 Liter heissem Wasser, ev. unter Zusatz von etwas Tierkohle aus und trocknet es im Exsikkator.

Eigenschaften: Farblose, rhombische Tafeln vom Schmp. 113°. Die Verbindung siedet unzersetzt bei 295° (unter 755 mm Druck), löst sich in 194 Teilen kalten, und 18 Teilen siedenden Wassers. Die wässerige Lösung muss neutral reagieren, saure Reaktion würde Essigsäure anzeigen. Es löst sich ferner in 3,5 Teilen Alkohol, auch in Aether und Chloroform leicht. Es ist in reinem Zustande weder hygroskopisch noch lichtempfindlich.

Diazetanilid,



Nach einer Methode von Percy Kay[1]) werden 100 g Azetanilid in einem Kolben mit grossem Rückflusskühler und Tropftrichter im Oelbade auf 180° erhitzt. Der Tropftrichter ist mit einer feinen Spitze versehen, welche dicht über der Oberfläche des geschmolzenen Azetanilids mündet. Nachdem das Anilid geschmolzen ist und die Temperatur 180° angenommen hat, lässt man allmählich im Laufe von 2 Stunden 100 ccm Azetylchlorid zutropfen. Darauf erhitzt man noch 1 Stunde lang, lässt dann erkalten, destilliert das unveränderte Azetylchlorid aus dem Wasserbade ab und rektifiziert das rohe, ölförmige Diazetanilid aus einem einfachen Fraktionskölbchen ohne Siedeaufsatz zweimal im Vakuum unter Zusatz von etwas Bimsstein. Vorteilhaft bedient man sich zur Vermeidung des Stossens eines Fraktionierkolbens mit Einschmelzglas nach Gerhardt. Reines, beim Erkalten zu niedrig schmelzenden grossen Kristallen erstarrendes Diazetanilid ist derjenige Teil, welcher bei einem Druck von

11 mm bei 142°
16 mm „ 150—151°
30 mm „ 166—167°
100 mm „ 199—200° siedet.

Das in der Kälte erstarrende Produkt wird bei Winterkälte abgepresst und aus wenig Ligroin umkristallisiert.

---

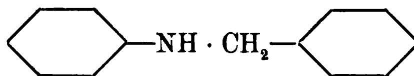
[1]) Ber. 26 (1893) 2853.

Beim Fraktionieren bleibt das etwa 26—28° höher siedende Azetanilid zurück. Ein Ueberhitzen muss vermieden werden; die Anwendung eines Siedeaufsatzes verzögert die Operation zu sehr.

Ausbeute etwa 70 g.

Eigenschaften: Grosse, farblose Tafeln vom Schmp. 37 bis 37,5°. Leicht löslich in Benzol, Toluol, Ligroin, schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser. Zersetzt sich beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck.

Phenylbenzylamin,



Benzylanilin.

1. Zur Darstellung von Phenylbenzylamin erhitzt man nach Fleischer[1]) ein Gemisch von Benzylchlorid (1 Mol.) und Anilin (2 Mol.) 24 Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 160°. Der Inhalt der Röhren wird dann mit Wasser behandelt und das ungelöst bleibende Oel der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei zuerst unverbrauchtes Anilin überdestilliert. Der um 300° übergehende Anteil wird längere Zeit in den Eisschrank gestellt; er erstarrt fast vollständig und wird durch Abpressen vom anhängenden Oel befreit. Zur Reinigung wird die Substanz mehrmals aus siedendem Alkohol umkristallisiert.

2. Nach O. Fischer[2]) wird eine Lösung von 20 g Benzylidenanilin in 100 g vollkommen wasserfreiem Alkohol am Rückflusskühler mit 10 g Natrium (in kleinen Anteilen) oder mit 300—350 g 3proz. Natriumamalgam (ebenfalls in kleinen Portionen) behandelt, dann eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Darauf wird durch Zusatz von Wasser die Base als Oel gefällt. Das ausgeschiedene Oel wird mit Aether aufgenommen und aus der ätherischen Lösung mit konzentrierter Salzsäure das reine salzsaure Benzylanilin gewonnen. Letzteres wird wieder in die Base übergeführt und diese destilliert, wobei sie konstant bei 298—300° siedet.

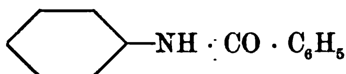
Ausbeute 15 g.

Eigenschaften: Vierseitige Prismen (aus Alkohol), die bei 32° schmelzen. Siedet unzersetzt bei 298—300°. Die Salze verlieren beim Behandeln mit Wasser einen Teil der Säure.

---

[1]) Ann. **138** (1866) 225.
[2]) Ann. **241** (1887) 330.

Benzanilid,

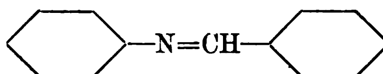


Benzoyl-anilin; Benzoësäureanilid.

Man versetzt Benzoylchlorid mit etwas mehr als dem gleichen Volumen Anilin, kocht nach dem Erstarren mit Wasser und einer Spur Salzsäure aus und kristallisiert den Rückstand aus Alkohol um.

Eigenschaften: Farblose Blättchen vom Schmp. 165°. Die Verbindung destilliert unzersetzt. Sie ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leichter in Alkohol.

Benzyliden-anilin,

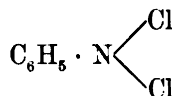


Benzalanilin.

Man mischt molekulare Mengen von Anilin und Benzaldehyd, erwärmt $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade, presst nach dem Erkalten die kristallinisch erstarrte Masse ab und kristallisiert sie aus wässerigem Alkohol um.

Eigenschaften: Blättchen (aus verdünntem Alkohol), Warzen (aus Aether), die bei 54° (48—49° nach Tiemann) schmelzen. Siedet unzersetzt gegen 300°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Das in Aether unlösliche Chlorhydrat der Verbindung bildet glänzende Nadeln, die von Wasser sofort in Anilin und Benzaldehyd zerlegt werden.

Phenyldichloramin,



Die Darstellung von Phenyldichloramin geschieht nach St. Goldschmidt [1]) durch Einwirkung einer ätherischen Lösung von freier unterchloriger Säure auf Anilin.

Freie unterchlorige Säure wird nach der Wohlschen Vorschrift [2]) durch Einleiten von Chlor in Bikarbonat dargestellt; jedoch wird das Einleiten so lange fortgesetzt, bis die Lösung die gelbgrüne Farbe des Chlors angenommen hat. In diesem Zustand hält sie sich bei 0° im

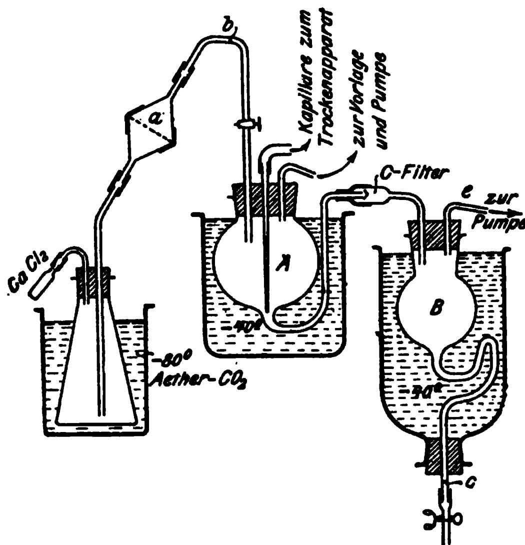
[1]) Ber. **46** (1913) 2731.

[2]) Ber. **40** (1907) 94; s. Vanino, präp. Chem. **1**, 45.

Dunkeln verwahrt mehrere Tage ganz gut und verändert ihren Titer nur langsam. Vor dem Gebrauch wird ein Teil der Lösung mit festem Natriumbikarbonat versetzt, bis ein Teil davon ungelöst bleibt. Dann schüttelt man mit absolutem Aether aus und kühlt sofort auf ca. —15° ab. Bei Zimmertemperatur wirkt die unterchlorige Säure auf den Aether rasch ein. Nach kurzer Zeit ist die gelblichgrüne Farbe verschwunden, die Lösung riecht stark nach Aldehyd und Salzsäure. Bei tiefen Temperaturen ändert die Flüssigkeit dagegen ihren Titer langsam.

Ihr Gehalt wird in der Weise bestimmt, dass man einen aliquoten Teil in eine angesäuerte, wässerig-alkoholische Jodkaliumlösung einlaufen lässt

Fig. 21.



und mit $^1/_{10}$-n-Natriumthiosulfat das freie Jod titriert, wobei 2 Atome Jod einem Molekül unterchloriger Säure entsprechen.

In 100 ccm obiger Aetherlösung, deren Gehalt durch Titrieren vorher bestimmt wird und deren Wassergehalt durch Ausfrieren und kurzes Durchschütteln mit Natriumsulfat entfernt ist, trägt man langsam eine Aetherlösung von etwas weniger als der berechneten Menge Anilin (auf 1 Mol. Anilin ca. 2,1 Mol. HOCl) ein, wobei man dafür Sorge trägt, dass die Temperatur immer zwischen —15 und —20° bleibt.

Hierbei erzeugen schon die ersten Tropfen Anilinlösung eine gelbe Farbe; dann trübt sich die Lösung, und bei weiterem Zusatz kristallisiert Eis aus. Nachdem alles Anilin zugefügt ist, kühlt man, um das Wasser möglichst vollständig zu entfernen, auf —80° mit Aether-Kohlensäure-

gemisch und saugt unter Ausschluss von Feuchtigkeit mit der Filtriervorrichtung a (s. Fig. 21) in den Kolben A. Die so erhaltene Lösung kann man für alle Reaktionen des Phenyldichloramins verwenden.

Um das Phenyldichloramin in Substanz darzustellen, wird die Lösung im Kolben A bei —40° im Vakuum eingedunstet, wobei der Aether in einer Vorlage durch Kühlen mit Aether-Kohlensäure auf —80° verdichtet wird. Nachdem die Lösung auf ein kleines Volumen gebracht ist, scheiden sich nochmals Kristalle in der Flüssigkeit aus, die in der Hauptsache aus Eis bestehen. Um davon zu trennen, hebt man das Vakuum auf, saugt durch b einige Kubikzentimeter Pentan in den Kolben A, kühlt auf —80° und drückt nun die Flüssigkeit durch die Filtriervorrichtung C von A nach dem Kölbchen B, das auf —40° gekühlt ist. Dann entfernt man C, verschliesst durch einen Stopfen, destilliert das Pentan im Vakuum ab und benutzt c als Siedekapillare, indem man einen schwachen, trockenen Luftstrom durchschickt. Nachdem im Verlauf von einigen Stunden das ganze Lösungsmittel verdampft ist, lässt man Luft gleichzeitig durch e und c ein und kann dann den Kolbeninhalt durch das Rohr e ins Freie gelangen lassen. Das so erhaltene Phenyldichloramin, das bei —40° ein dickflüssiges Oel darstellt, verpufft sofort, wenn es dem Kolben entnommen wird[1]). Es stösst dabei weisse Rauchwolken aus und es tritt Chlorgeruch auf. Der feste Rückstand besteht aus gechlortem Anilin und aus grünen Schmieren.

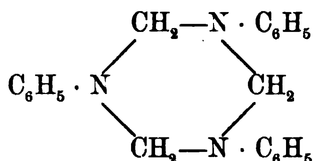
Eigenschaften: Nach obiger Methode (nicht ganz rein) erhalten stellt Phenyldichloramin ein dickflüssiges Oel dar, das nur bei sehr tiefer Temperatur (—40°) einigermassen beständig ist, bei gewöhnlicher Temperatur sofort verpufft (s. oben). Auf konzentrierte Schwefelsäure gebracht, verknallt es heftig.

Die ätherische Lösung der Substanz ist beständiger. Beim Eindunsten einer einigermassen konzentrierten Lösung in einer flachen Glasschale verpuffen die einzelnen Tröpfchen, die sich an den Wänden der Schale bilden, nacheinander. Aus saurer Jodkaliumlösung setzt das in Lösung befindliche Phenyldichloramin pro Molekül 2 Atome Chlor frei. Mit ätherischer Salzsäure entsteht Dichlor- und Trichloranilin; mit allen Basen (Natriumhydroxyd, Ammoniak usw.) entsteht als Reaktionsprodukt Phenylchinondiimin und Azobenzol.

---

[1]) Einmal trat bei Versuchen von St. Goldschmidt schon bei —30° Verpuffung ein.

Anhydro-formaldehyd-anilin,

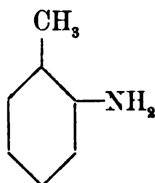


Trimethylentrianilin.

Zur Darstellung von Anhydroformaldehydanilin vermischt man Anilin, mit dem fünffachen Volumen Alkohol verdünnt, mit einem mässigen Ueberschuss von käuflicher Formaldehydlösung (Formalin) und schüttelt die Flüssigkeit auf der Maschine, bis die Umsetzung beendet ist. Das ausgeschiedene Produkt wird abfiltriert, mit Alkohol gewaschen, getrocknet und aus Ligroin umkristallisiert.

Eigenschaften: Schöne seidenglänzende Nadeln, die bei 143° schmelzen. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Aether, leicht löslich in Chloroform und in Benzol. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder Alkohol.

o-Toluidin,



Das gewöhnliche technische o-Toluidin enthält stets als Verunreinigung p-Toluidin. Es kann davon nach C. Häussermann[1]) auf folgende Weise fast ganz befreit werden:

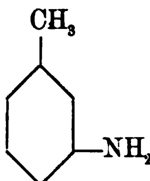
Man löst 200 g käufliches o-Toluidin in 117 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,18) und 800 ccm Wasser. Zu dieser Lösung gibt man langsam und unter beständigem Umrühren eine Lösung von 160 g kristallisierter Oxalsäure in 1200 ccm Wasser und lässt einige Stunden bei 5—10° stehen. Sobald eine Probe des Filtrates auf Zusatz von Oxalsäure klar bleibt, saugt man das abgeschiedene p-Toluidinoxalat ab und wäscht mit wenig kaltem Wasser nach. Das klare Filtrat wird mit Natronlauge alkalisch gemacht, das o-Toluidin mit Wasserdampf übergetrieben, mit Aetzkali entwässert und rektifiziert.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, die unter 735,4 mm Druck bei 198,4—198,5° siedet und bei 20° das spez. Gew. 1,003 besitzt.

[1]) Erdmann, Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

Zur Prüfung auf Reinheit verfährt man folgendermassen: Man löst 1 ccm der Base in 10 ccm Wasser und 10 ccm Aether und versetzt mit 5 ccm Chlorkalklösung. Die wässerige Schicht darf sich nicht violett färben (Anilin). 2 ccm o-Toluidin werden mit 5 ccm Eisessig $^1/_4$ Stunde am Rückflusskühler gekocht; nach dem Erkalten saugt man das ausgeschiedene Azettoluid ab. Sein Schmelzpunkt muss bei 107 ° liegen.

m-Toluidin,



Für die Darstellung von m-Toluidin, das auf einfachem Weg nicht erhältlich ist, empfiehlt sich folgendes Verfahren von Widmann [1]) und von Ehrlich [2]):

50 g reiner m-Nitrobenzaldehyd (s. dort) wird fein gepulvert und allmählich in 90 g Phosphorpentachlorid unter Umschütteln und Vermeidung von zu starker Erwärmung eingetragen. Man lässt die Reaktionsmasse kurze Zeit stehen, bis sie erstarrt ist, löst sie dann durch gelindes Erwärmen und giesst sie in Eiswasser. Das ausfallende Chlorid filtriert man schnell ab, wäscht einige Male mit kaltem Wasser nach und kristallisiert es aus Alkohol um, worin es sich leicht und vollständig löst. Man erhält so das Metanitrobenzalchlorid (etwa 30 g) leicht rein in dünnen, farblosen, tafelförmigen Blättchen vom Schmp. 65 °.

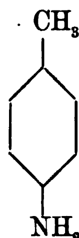
Das Chlorid wird in Alkohol gelöst, mit ziemlich viel Salzsäure versetzt und abgekühlt. Unbekümmert darum, ob sich etwas von dem Chlorid wieder abscheidet, werden nun in diese Lösung Zinkplatten eingetaucht, an denen eine gleichmässige Wasserstoffentwicklung ohne plötzliche starke Temperaturerhöhung beginnt. Die Temperatur darf 15 ° nicht übersteigen. Wenn eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit sich auf Zusatz von Wasser nicht mehr trübt, erwärmt man langsam und vorsichtig, und unterhält noch einige Stunden lang durch Erwärmen eine lebhafte Wasserstoffentwicklung. Die vom Alkohol befreite Lösung wird mit Natronlauge übersättigt und das m-Toluidin mit Wasserdampf übergetrieben.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 197 ° und vom spez. Gew. 0,998 bei 25 °.

[1]) Ber. **13** (1880) 677.
[2]) Ber. **15** (1882) 2011.

Zur Prüfung auf Anilin löst man 1 g m-Toluidin in Aether, fügt allmählich das gleiche Volumen Wasser und dann unter Umschütteln nach und nach 5 ccm klare Chlorkalklösung (spez. Gew. 1,055) hinzu. Bei Gegenwart von Anilin färbt sich die wässerige Schicht violett.

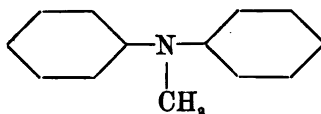
p-Toluidin,



p-Toluidin ist ein billiges Handelsprodukt. Seine Reinigung kann leicht geschehen durch Aufschlämmen in wenig Petroläther, Absaugen und Umkristallisieren, indem man es in möglichst wenig Benzol löst und mit Petroläther ausfällt.

Eigenschaften: Grosse farblose Blätter vom Schmp. 45°. Sdp. 198°.

Methyldiphenylamin,



Nach Ullmann[1]) werden 10 g Diphenylamin (1 Mol.) mit 9,4 ccm Dimethylsulfat (1,2 Mol.) auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Beendigung der Umsetzung wird unter Zusatz von Natronlauge mit Wasserdampf destilliert. Die übergehende Base wird gesammelt und durch Behandeln mit dem doppelten Volumen konzentrierter Salzsäure von Diphenylamin getrennt, welch letzteres sich dabei als Chlorhydrat kristallinisch abscheidet.

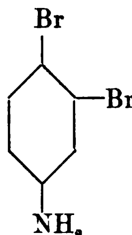
Ausbeute 8,5 g.

Eigenschaften: Flüssigkeit vom Sdp. 291°. Gibt mit Salpetersäure eine violette Färbung.

---

[1]) Ann. **327** (1903) 113.

1,2-Dibromanilin (4),

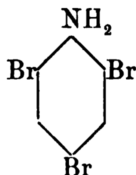


Man löst nach H. Erdmann[1]) 140 g kristallisiertes Zinnchlorür in 120 ccm konzentrierter Salzsäure und trägt langsam unter Umschütteln 56 g fein gepulvertes 1,2-Dibrom-4-nitrobenzol (s. dort) ein. Man kocht einige Zeit am Rückflusskühler, saugt das beim Erkalten auskristallisierende Zinndoppelsalz des Amins ab, schlämmt es mit Wasser auf und setzt soviel konzentrierte Natronlauge hinzu, dass das Zinnhydroxyd wieder in Lösung geht. Es scheidet sich das Dibromanilin in weissen Flocken ab. Ausbeute ca. 45 g.

Zur Reinigung kann das Produkt aus sehr verdünntem Alkohol umkristallisiert werden.

Eigenschaften: Silberglänzende Blättchen vom Schmp. 80,4°. Sublimiert schon bei 100°. Besitzt basische Eigenschaften.

2,4,6-Tribromanilin,



Man behandelt nach Silberstein[2]) 100 g reines Anilin in einem 2 Liter fassenden Kolben mit der berechneten Menge Brom. Anfangs wird das Brom tropfenweise zugegeben bis zu dem Punkt, wo die ganze Masse zu einem dicken Brei erstarrt; hierauf wird mit Eisessig verdünnt und weiter Brom zugetröpfelt, was rascher geschehen kann, da die Reaktion nun nicht mehr so stürmisch verläuft wie anfangs. Von Zeit zu Zeit kühlt man das Gefäss mit kaltem Wasser.

Wenn alles Brom zugesetzt ist, lässt man erkalten, saugt von der Mutterlauge ab, wäscht mit verdünntem Alkohol und Wasser sorgfältig aus, um die etwa gebildeten Salze des Mono- und Dibromanilins, die

---

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

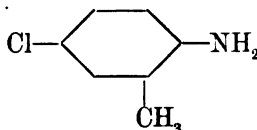
[2]) J. prakt. Chem. (2) **27** (1883) 100.

leicht löslich sind, wegzuschaffen und kristallisiert das noch etwas gefärbte Produkt aus siedendem Alkohol um. Man erhält so die Verbindung ganz rein.

Ausbeute 75—85% der Theorie.

Eigenschaften: Farblose Nadeln vom Schmp. 119°. Siedet unzersetzt bei 300°.

p-Chlor-o-toluidin,



3-Chlor-6-toluidin; 2-Methyl-4-Chlor-anilin.

Für die Darstellung von p-Chlor-o-toluidin gibt H. Erdmann folgende Vorschrift, nach welcher o-Toluidin azetyliert, dann chloriert und das Chlorierungsprodukt verseift wird.

In einer in einem Babotrichter befindlichen tubulierten Retorte werden 400 ccm o-Toluidin mit 300 ccm Eisessig gemischt. Diese Mischung wird am Rückflusskühler 10 Stunden lang auf einem Volhardschen Gasofen zum Sieden erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion befestigt man in dem Tubus der Retorte ein Thermometer, entfernt den Kühler und destilliert das bei der Reaktion entstandene Wasser und die überschüssige Essigsäure langsam ab. Beim höheren Erhitzen geht zwischen 294 und 299° das Azet-o-toluid über. Den Rest in der Retorte giesst man noch heiss aus und kristallisiert ihn aus viel heissem Wasser um.

Die weitere Behandlung geschieht nach einer Vorschrift von Claus und Stapelberg[1]):

50 g Azettoluid werden in 100 g Eisessig in der Wärme gelöst; diese Lösung wird sodann unter fleissigem Umschütteln mit dem doppelten Volum kalten Wassers versetzt, so dass die ganze Masse zu einem dünnen, aus feinen Nadeln gebildeten Kristallbrei erstarrt. Hierauf wird unter sorgfältiger Kühlung mit Eis und lebhaftem Rühren 1 Liter 15proz. Chlorkalklösung in kleinen Portionen zugegeben und noch etwa $^1/_2$ Stunde der Ruhe überlassen. Nach dem Filtrieren und Auswaschen des Niederschlages erhält man durch Umkristallisieren über kochendem Wasser das p-Chlor-o-azettoluid rein in schönen, seideglänzenden, farblosen Nadeln vom konstanten Schmp. 140°. Die Ausbeute beträgt 45 g.

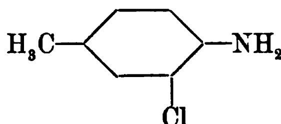
80 g Chlorazettoluid werden mit 110 g Kalihydrat, 100 ccm Wasser und 250 ccm absolutem Alkohol in einer Flasche von Schwarzblech am Rückflusskühler 8—10 Stunden lang gekocht.

[1]) Ann. **274** (1893) 286.

Nach dem Erkalten wird mit Aether aufgenommen, der Aether verdunstet und das zurückbleibende Oel fraktioniert. Hierbei wird das p-Chlor-o-toluidin als farbloses Oel, das bei 246 ° siedet, gewonnen.

Eigenschaften: Farbloses Oel von basischem Geruch, welches bei 246 ° siedet und beim Abkühlen zu einer bei 16—18 ° schmelzenden Kristallmasse erstarrt.

o-Chlor-p-toluidin,



3-Chlor-4-toluidin; 2-Chlor-4-methyl-anilin.

Nach H. Erdmann[1]) wird die Verbindung erhalten durch Chlorierung von Azettoluid in warmem Eisessig.

Man azetyliert zunächst p-Toluidin in folgender Weise: In einer mit Rückflusskühler versehenen beschlagenen Retorte erhitzt man 1 kg p-Toluidin mit 750 ccm Eisessig 12 Stunden lang zu gelindem Sieden und destilliert dann den überschüssigen Eisessig und das gebildete Wasser ab. Der Rückstand ist fast reines p-Azettoluid, welches zur weiteren Verarbeitung genügend rein ist.

Das rohe Azettoluid wird in Portionen zu je 100 g in 100 ccm Eisessig heiss gelöst. Je drei Portionen werden noch heiss in miteinander durch Glasröhren luftdicht verbundenen Kolben gleichzeitig aus einem ca. 160 g (d. h. etwas mehr als die berechnete Menge) Chlor liefernden Kippschen Apparat chloriert. (Bei einiger Uebung gelingt es übrigens leicht, das Ende des Prozesses an dem Aufhören der rapiden Chlorabsorption zu erkennen, so dass für denjenigen, der den Verlauf der Reaktion einmal kennt, die Anwendung berechneter Mengen Chlor unnötig wird. Dann verwendet man natürlich bequemer eine Chlorbombe.) Der ausserordentlich starke Chlorstrom, den man anwendet, wird anfangs schon im ersten Kolben vollständig absorbiert, wobei der Kolbeninhalt ohne äussere Erwärmung siedend heiss bleibt.

Ist das Azettoluid im ersten Kolben völlig chloriert, so geht die Hauptmasse des Chlors unverändert durch und wird im zweiten Kolben aufgenommen, was sich u. a. in einer starken Temperaturerhöhung desselben zeigt. Nun entfernt man den ersten Kolben, um eine weitere Einwirkung des Chlors auf das gebildete Monochlorazettoluid, welche übrigens nicht leicht stattfindet, zu verhindern. Ebenso verfährt man,

[1]) Ber. **24** (1891) 2767 und Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

wenn der Inhalt des zweiten Kolbens chloriert ist. Beim Erkalten erstarrt der Kolbeninhalt rasch zu einer kristallinischen Masse.

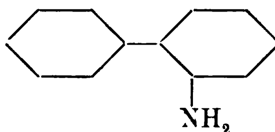
Die weitere Verarbeitung auf Chlortoluidin geschieht so, dass man das erhaltene Rohprodukt durch gelindes Erwärmen schmilzt, den Eisessig aus einer Retorte abdestilliert und den Rückstand durch 3—4stündiges Kochen mit 20proz. roher Salzsäure am Rückflusskühler verseift. Dann treibt man Wasserdampf durch die Lösung, um in geringer Menge entstandene gechlorte Kresole zu entfernen. Beim Erkalten scheidet sich das in Salzsäure schwer lösliche salzsaure o-Chlor-p-toluidin fast vollständig als dunkel gefärbte Kristallmasse ab; in Lösung bleibt fast nur nichtchloriertes p-Toluidin, dessen Chlorhydrat verhältnismässig leicht löslich ist. Die Ausbeute an rohem salzsaurem o-Chlor-p-toluidin beträgt etwa 750 g aus 1 kg technischem p-Toluidin.

Das abgeschiedene rohe Salz wird zur Darstellung des freien o-Chlor-p-toluidins mit starker Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf übergetrieben. Die Base geht leicht über und wird bei dieser Operation von dem im Rückstande verbleibenden schwerflüchtigen Dichlortoluidin befreit. Das vom Wasser getrennte Oel wird mit Aetzkali getrocknet und fraktioniert. Die Hauptmasse geht bei 210—225° über; Vorlauf und Rückstand sind gering. Die Ausbeute an distillierter. innerhalb 7° siedender Base beträgt über 400 g aus je 1 kg technischem Paratoluidin.

Die so erhaltene Base ist bereits sehr rein. Wandelt man sie in ihr prächtig kristallisierendes, schwer lösliches Nitrat um und scheidet sie durch Kochen des Salzes mit Natronlauge wieder ab, so geht sie bei nochmaliger Destillation der Hauptmenge nach bei 223—224° über.

E i g e n s c h a f t e n : Wasserhelles, an Licht und Luft sich leicht etwas färbendes Oel vom Sdp. 223—224°. Beim Abkühlen erstarrt die Substanz zu glänzenden schneeweissen Blättchen, die bei etwa +7° schmelzen. Spez. Gew. 1,151 bei 20°.

o-Amidobiphenyl,



Die Reduktion von o-Nitrobiphenyl mit wässeriger salzsaurer Zinnchlorürlösung führt zu einem chlorhaltigen o-Aminobiphenyl; sie kann jedoch nach H. K e l l e r[1]) ausgeführt werden mit Anwendung ätherischer

[1]) Dissertation, München 1911.

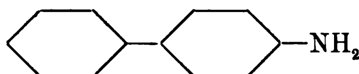
Zinnchlorürlösung, wie sie von Dimroth[1]) für manche Reduktionen empfohlen wurde.

50 g o-Nitrobiphenyl werden in einem geräumigen Kolben mit 1 Liter salzsaurer ätherischer Zinnchlorürlösung (1 Liter enthaltend 210 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, siehe unten) übergossen und bis zum Eintritt der Reaktion schwach erwärmt. Nach mehrstündigem Stehen scheidet sich das Zinndoppelsalz der Amidoverbindung in schönen, farblosen, viereckigen Blättchen ab, die abfiltriert, in Wasser gelöst und mit Natronlauge zersetzt werden. Die alkalische Flüssigkeit wird ausgeäthert. Das beim Verdampfen des Aethers hinterbleibende Oel wird beim Abkühlen und Reiben mit dem Glasstab fest; ebenso erstarrt es beim Impfen zu sehr schönen büschelförmig vereinigten Nädelchen. Die Substanz wird aus Petroläther umkristallisiert.

Die zur Reduktion nötige ätherische Zinnchlorürlösung erhält man, indem man 210 g Zinnchlorür ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) mit 900 ccm Aether übergiesst, und die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoff sättigt, wobei das Salz langsam in Lösung geht. Man lässt einige Zeit stehen und giesst dann die klare überstehende Flüssigkeit von etwas abgesetztem Schlamm ab.

Eigenschaften: Weisse, spiessige Nadeln vom Schmp. 48—49 °.

p-Amidobiphenyl,



Man löst nach Schlenk und Weickel[2]) 240 g Zinnchlorür in 240 ccm konzentrierter Salzsäure und trägt in diese Lösung eine heisse Lösung von 37 g p-Nitrobiphenyl in 350 ccm Alkohol langsam ein. Die Reaktion setzt bald ziemlich lebhaft ein; wenn sie vorüber ist, erhitzt man noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade und lässt dann erkalten. Das ausgeschiedene Zinndoppelsalz wird nach dem Absaugen der Flüssigkeit mit Wasser aufgeschlämmt und mit überschüssiger Natronlauge versetzt. Die Base wird dann ausgeäthert und zur Reinigung im Vakuum destilliert. Sdp. 191 ° bei 15 mm Druck.

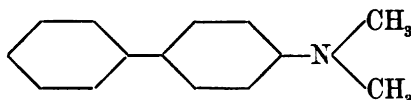
Ausbeute ca. 26 g.

Eigenschaften: Glänzende Blättchen (aus wässerigem Alkohol) vom Schmp. 53 °. Sdp. 191 ° bei 15 mm Druck. Etwas löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Mit Wasserdämpfen etwas flüchtig.

[1]) Ber. **40** (1907) 2378.

[2]) Ann. **368** (1909) 303; s. auch Pummerer u. Binapfl, Ber. **54** (1921) 2779.

Dimethyl-p-amidobiphenyl,

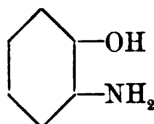


Die Methylierung von p-Amidobiphenyl geschieht nach Keller [1]) in folgender Weise: 25 g p-Amidobiphenyl werden in 300 ccm Wasser suspendiert und auf dem Wasserbade erwärmt. Dazu werden unter Rühren (mit Turbine) in kleinen Portionen abwechselnd 120 g Kaliumkarbonat und 100 g Dimethylsulfat so zugesetzt, dass die Flüssigkeit immer alkalisch bleibt. Nachdem ungefähr drei Viertel der angegebenen Menge von Kaliumkarbonat und Dimethylsulfat in der beschriebenen Weise zugegeben ist, fängt das Oel an, fest zu werden. Nach Zugabe der ganzen Menge wird noch 1 Stunde gerührt, erkalten gelassen und das nunmehr völlig feste Reaktionsprodukt abgesaugt und aus Methylalkohol umkristallisiert.

Aus der alkalischen Mutterlauge, welche einen Teil des Reaktionsproduktes als Biphenyltrimethylammoniumhydroxyd, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3OH$, enthält, lässt sich auf folgende Weise noch etwas Dimethyl-p-amidobiphenyl erhalten: Man säuert die Lösung schwach mit Essigsäure an und versetzt mit Jodkalium. Es bildet sich dann ein dicker weisser Niederschlag von Biphenyltrimethylammoniumjodid, der abgesaugt und getrocknet wird. Er wird in kleinen Portionen in ungefähr die gleiche Gewichtsmenge schmelzenden Kaliumhydroxyds eingetragen; die Temperatur wird bis zum Schmelzen des Jodids gesteigert und 10 Minuten erhalten. Nach dem Erkalten versetzt man mit Wasser, saugt ab und kristallisiert das Reaktionsprodukt aus Methylalkohol um.

Eigenschaften: Perlmutterglänzende Blättchen (aus Methylalkohol) vom Schmp. 126°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, ferner in verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure.

o-Amidophenol,



Man kocht nach Bamberger [2]) eine konzentrierte Lösung von o-Nitrophenol mit Zinkstaub am Rückflusskühler, bis die Lösung farblos ist. Nach dem Erkalten sättigt man die Flüssigkeit mit Kochsalz und

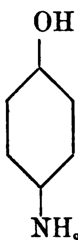
[1]) Dissertation, München 1911.

[2]) Ber. **28** (1895) 251.

äthert aus. Die Lösung hinterlässt nach dem Trocknen und Abdestillieren reines o-Amidophenol in weissen Blättchen.

Eigenschaften: Schuppenförmige Kristalle oder Blätter vom Schmp. 170°. Sublimierbar. Löslich in 59 Teilen Wasser von 0°, in 23 Teilen Alkohol. Viel leichter löslich in Aether. Färbt sich rasch braun.

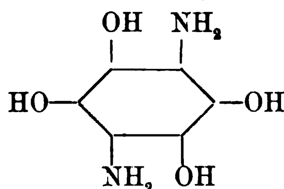
p-Amidophenol,



Man kocht nach Bamberger[1]) die wässerige Lösung von p-Nitrophenol unter zeitweiligem Zusatz von Zinkstaub am Rückflusskühler bis zur Entfärbung und filtriert die Flüssigkeit heiss. Beim Erkalten erstarrt das Filtrat zu einem Brei schimmernder Blättchen von p-Amidophenol.

Eigenschaften: Blättchen vom Schmp. 184° (unter Zersetzung). Färbt sich, besonders in alkalischer Lösung, rasch braun. Löslich in 90 Teilen Wasser von 0°, in 22 Teilen absolutem Alkohol von 0°.

Diamido-tetra-oxy-benzol,



Nach einem von Henle[2]) etwas modifizierten Verfahren von Nietzki und Benckiser[3]) übergiesst man 1 Teil nitranilsaures Kali (s. dort) mit einer Lösung von 3 Teilen Zinnchlorür in 10 Teilen konzentrierter Salzsäure und der gleichen Menge Wasser. Das nitranilsaure Kali geht mit braunroter Farbe in Lösung und nach kurzer Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von langen braunvioletten Nadeln von Nitroamidotetraoxybenzol. Sobald diese Kristalle abgeschieden sind, fügt man unter Erwärmen Zinkgranalien so schnell und so reichlich hinzu, dass die Flüssigkeit unter starker Wasserstoffentwicklung in heftiges Kochen

---

[1]) Ber. **28** (1895) 251.
[2]) Ann. **350** (1906) 334.
[3]) Ber. **18** (1885) 502.

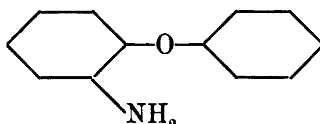
gerät. Damit wird die Reduktion zu Ende geführt, und gleichzeitig die lästige Arbeit des Entzinnens der Lösung mittels Schwefelwasserstoff umgangen. Wenn die Lösung farblos geworden ist und kein Zinn mehr enthält (Prüfung einer mit Wasser verdünnten Probe mittels Schwefelwasserstoff!), presst man das schwammige Metallgemenge mit einem Pistill zusammen und giesst heiss ab ohne nachzuwaschen. Das Chlorhydrat der Base wird aus der filtrierten Lösung nun entweder durch Sättigen der Flüssigkeit mit Salzsäuregas gefällt, oder durch Aussalzen mit im Kristallwasser geschmolzenem Chlorkalzium (auf 100 g nitranilsaures Kalium 2 kg). In letzterem Fall lässt sich das Präparat mittels Alkohol kalziumfrei waschen.

Ausbeute: 70—77 g (statt theoretisch 80 g).

Die freie Base kann nicht isoliert werden, da sie sich an der Luft sofort unter Braunfärbung oxydiert. Dagegen ist das Chlorhydrat an der Luft völlig beständig. Durch Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Salzsäure zur heissen Lösung wird es völlig farblos erhalten.

Eigenschaften: Das Chlorhydrat bildet farblose, schöne Nadeln, die bei 100° etwas Salzsäure verlieren und sich rötlich färben. Oxydationsmittel (wie Eisenchlorid, salpetrige Säure) scheiden aus der Lösung des Salzes sofort einen grünschillernden, fast schwarzen kristallinischen Niederschlag ab, bestehend aus Diimidodioxychinon, $C_6(NH)_2(OH)_2O_2$.

o-Aminodiphenyläther,

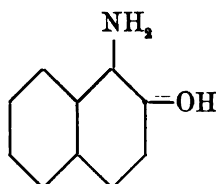


Nach Ullmann [1]) verfährt man folgendermassen: 10 g o-Nitrodiphenyläther (s. dort) werden in 40 ccm Alkohol gelöst und langsam zu einer warmen Lösung von 31 g Zinnsalz in 100 ccm konzentrierter Salzsäure hinzugefügt. Man kocht kurze Zeit am Rückflusskühler, bis aller Aether in Lösung gegangen ist und vertreibt dann den Alkohol durch Abdampfen. Beim Erkalten kristallisiert das Zinndoppelsalz in etwas gefärbten Nadeln aus. Durch Konzentration der Mutterlauge gewinnt man noch etwas von dem Salz. Man löst dieses nun in Wasser auf, entzinnt die Lösung mit Schwefelwasserstoff und dampft das Filtrat in einem Strom dieses Gases auf ein kleines Volumen ein. Da das rohe Chlorhydrat sich hierbei als ölige Masse abscheidet, so setzt man durch Natronlauge die Base in Freiheit und nimmt dieselbe in Aether auf. Zur Reinigung wird das Produkt destilliert.

[1]) Ber. **29** (1896) 1881.

Eigenschaften: Kristallmasse vom Schmp. 42,5—43°. Sdp. 307—308° (unter 728 mm Druck). Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Lässt sich am besten aus niedrig siedendem Ligroin umkristallisieren.

1-Amido-2-naphthol,



α-Amido-β-Naphthol.

H. Erdmann[1]) gibt folgende Ausführungsform einer von Liebermann und Jacobson[2]) stammenden Methode an:

Man rührt 1 kg technisches β-Naphtholorange (Orange II) in einem Porzellantopf in 5 Liter Wasser ein und bringt es durch Einleiten von Dampf in Lösung. Diese siedend heisse Lösung wird auf einmal in eine warme Lösung von 1100 g Zinnchlorür in 5 Liter Salzsäure (spez. Gew. 1,19), die sich in einem Topf von etwa 12 Liter Inhalt befindet, eingegossen, wobei augenblicklich Reduktion erfolgt und die Lösung sich entfärbt. Unter gutem Umrühren lässt man noch 2 Liter kalte konzentrierte Salzsäure einfliessen, filtriert, sobald sich die Flüssigkeit auf 40—50° abgekühlt hat, das Amidonaphtholchlorhydrat ab und wäscht es mit verdünnter Salzsäure aus.

Zur Reinigung löst man die Kristalle in wenig siedendem Wasser unter Zusatz von etwas schwefliger Säure und fällt mit konzentrierter Salzsäure.

Ausbeute ca. 500 g Chlorhydrat.

Die Darstellung des freien Amidonaphthols geschieht wie beim 1-Amido-4-naphthol.

Eigenschaften: Das Chlorhydrat bildet farblose Nadeln, die sich in 15 Teilen kochenden Alkohols lösen, in verdünnter Salzsäure aber unlöslich sind.

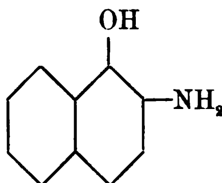
Die frei Base bildet glänzende, in siedendem Wasser sehr schwer lösliche Blättchen. Löslich mit gelber Farbe in wässerigem Ammoniak. Beim Schütteln mit Luft wird die Lösung dunkelbraun.

---

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

[2]) Ann. **211** (1882) 48.

2-Amido-1-naphthol,



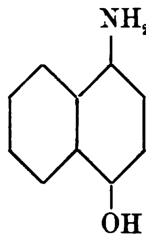
β-Amido-α-naphthol.

Die Verbindung erhält man am besten nach Liebermann und Jacobson[1]) durch Reduktion von β-Nitroso-α-Naphthol.

500 g β-Nitroso-α-naphtholnatrium werden in $2^1/_2$ Liter Wasser durch Einleiten von Dampf in Lösung gebracht und dann in eine heisse Lösung von 1100 g Zinnchlorür[2]) in 5 Liter konzentrierter Salzsäure eingegossen. Man leitet nun so lange Dampf ein, bis sich alles gelöst hat und lässt nach Zugabe von weiteren 2 Liter konzentrierter Salzsäure erkalten. Nach 24 Stunden saugt man das ausgeschiedene salzsaure Amidonaphthol ab, löst es in wenig siedendem Wasser unter Zusatz von etwas schwefliger Säure und fällt mit konzentrierter Salzsäure.

Eigenschaften: Das Chlorhydrat kristallisiert in weissen, breiten Blättchen, die sich bald violett färben. Die Lösung in Ammoniak färbt sich an der Luft rasch grün.

1-Amido-4-naphthol,



α-Amido-α-naphthol.

Für die Darstellung von 1-Amido-4-naphthol benutzt man als Ausgangsmaterial zweckmässig das Natriumsalz der α-Naphtholazobenzolsulfosäure, das unter dem Namen Orange I käuflich ist. Nach Russig[3]) verfährt man folgendermassen:

Je 100 g des Farbstoffes werden in 800 ccm heissem Wasser gelöst. Die siedende Lösung giesst man in eine etwas vorgewärmte Lösung von

[1]) Ann. **211** (1882) 55.

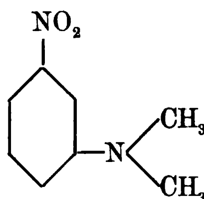
[2]) Diese Menge ist etwas geringer als die Theorie verlangt und auf technisches nicht ganz reines Nitrosonaphthol berechnet.

[3]) J. prakt. Chem. (2) **62** (1900) 31.

geatmet werden!), verdünnt dann die orange gefärbte Masse mit Eiswasser und fügt 10 ccm starke Salzsäure und 36 ccm 10proz. Natriumnitritlösung hinzu. Hiebei scheidet sich das Nitrosomethyl-m-nitranilin aus (Schmp. 67°). Dasselbe wird abfiltriert und durch Erhitzen mit Salzsäure gespalten.

Eigenschaften: Rotgelbe Nadeln vom Schmp. 65—66°. Unschwer löslich in heissem Wasser; leicht löslich in Alkohol und in Aether.

m-Nitrodimethylanilin,



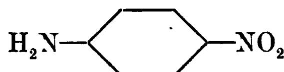
Dimethyl-m-Nitranilin.

Nach Ullmann[1]) werden 12 g Nitroanilin in 24 g Dimethylsulfat bei 150—160° eingetragen. (Man hüte sich vor dem Einatmen der äusserst giftigen Dämpfe des Dimethylsulfates!) Nach Beendigung der Umsetzung wird das Reaktionsgemisch alkalisch gemacht und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Hiebei geht das m-Nitrodimethylanilin über, gemengt mit etwas m-Nitromonomethylanilin. Man zieht die Basen mit Aether aus und versetzt den nach dem Abdestillieren des Aethers hinterbleibenden Rückstand mit 7 ccm Essigsäureanhydrid, verdünnt nach dem Erkalten mit Salzsäure, zieht das gebildete Nitroazetylmethylanilin (1 g) mit Aether aus und fällt schliesslich das Nitrodimethylanilin aus der salzsauren Lösung mit Alkali aus.

Ausbeute 8 g.

Eigenschaften: Grosse monokline Säulen (aus Aether) vom Schmp. 61°. Siedet nicht unzersetzt bei 280—285°. Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

p-Nitranilin,



Die Darstellung von p-Nitranilin geschieht über das p-Nitroazetanilid. Letzteres wird nach Nölting und Collin[2]) in folgender Weise erhalten: 1 kg Azetanilid wird in 4 kg Schwefelsäure von 66° Bé. gelöst. In diese Lösung lässt man 590 g 85proz. Salpetersäure (spez. Gew. 1,478)

[1]) Ann. **327** (1903) 112.
[2]) Ber. **17** (1884) 262.

langsam einlaufen. Während der ganzen Operation wird das Gefäss mit einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz gekühlt. Da sich Azetanilid, besonders destilliertes, nur schwierig in kalter konzentrierter Schwefelsäure löst, ist es zweckmässig, die Substanz zunächst in der zum Lösen nötigen Menge Eisessig (etwa dem gleichen Gewicht) in der Hitze zu lösen, bis zur eben beginnenden Kristallisation abkühlen zu lassen und die Flüssigkeit nun langsam in die konzentrierte Schwefelsäure einzugiessen.

Das Nitrierungsprodukt lässt man zweckmässig nach dem Nitrieren einige Zeit stehen und giesst es dann in viel Eiswasser, worauf sich das Nitroazetanilid in hellgelben Flocken abscheidet. Durch einmaliges Umkristallisieren aus Alkohol erhält man die Verbindung in Kristallen, die bei 200° schmelzen (Schmp. der reinen Substanz 207°); sie ist dann zur weiteren Verarbeitung genügend rein.

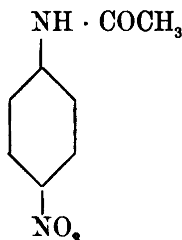
Ausbeute etwa 950 g.

Zur Verseifung werden 50 g Nitroazetanilid mit einer Mischung von 125 ccm konzentrierter Salzsäure und 125 ccm Wasser 20 Minuten lang am Rückflusskühler im kräftigen Sieden erhalten. Die heisse Flüssigkeit verdünnt man mit 1250 ccm Wasser, die letzten 250 ccm werden allmählich zugegeben. Das sich in schönen gelben Kristallen ausscheidende p-Nitranilin wird auf dem Nutschenfilter abgesaugt und ist sofort ganz rein. Den Rest p-Nitranilins gewinnt man durch Neutralisieren der Mutterlauge mit Soda. Sollte der Schmp. noch zu niedrig liegen, so kristallisiert man aus Benzol um.

Eigenschaften: Schöne gelbe Prismen, welche bei 147° schmelzen. Die Verbindung ist löslich in 45 Teilen kochendem Wasser und in 1250 Teilen Wasser von 18,5°; leicht löslich in Alkohol.

Im Gegensatz zu o- und m-Nitranilin ist die Verbindung mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

p-Nitroazetanilid,



Nach H. Erdmann[1]) wird 1 kg Azetanilid in 1 Liter Eisessig in der Hitze gelöst. Nachdem sich die Lösung auf 40° abgekühlt hat, giesst man sie in 2 Liter konzentrierte Schwefelsäure, welche sich in

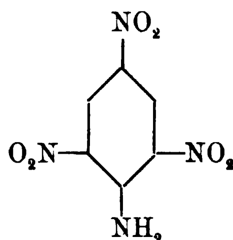
[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

einem grossen Kolben befindet. Der Kolben wird durch eine Kältemischung von Kochsalz und Eis gekühlt. Zu dieser Mischung lässt man langsam unter Umrühren 405 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,478 einlaufen. Das Nitrierungsprodukt lässt man einige Zeit stehen und giesst es dann in viel Eiswasser, worauf sich das p-Nitroazetanilid in hellgelben Flocken abscheidet. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man das p-Nitroazetanilid in Kristallen, deren Schmelzpunkt bei 200° liegt. Durch erneutes Umkristallisieren wird es ganz rein erhalten.

Die Ausbeute beträgt etwa 950 g.

Eigenschaften: Gelbliche rhombische Prismen vom Schmp. 207°.

Trinitranilin,



Pikramid.

Die Darstellung von Trinitranilin erfolgt am einfachsten nach folgender Methode von O. N. Witt und E. Witte[1]):

10 Teile o- und p-Nitranilin[2]) werden in 100 Teilen Schwefelsäure (Monohydrat) gelöst. Ausserdem bereitet man sich eine Lösung von 15 Teilen scharf getrocknetem und feingemahlenem Kaliumnitrat in 100 Teilen derselben Schwefelsäure. Beide Lösungen werden gut gekühlt, und die erste wird langsam in die zweite eingetragen, wobei die Temperatur nicht über 5° steigen darf. Die Mischung bleibt über Nacht stehen und wird am folgenden Tag unter gutem Rühren in viel zerstossenes Eis gegossen. Der ausgeschiedene bräunlichgelbe Niederschlag wird gesammelt, gut ausgewaschen und aus Eisessig, zum Schluss aus Essigsäureanhydrid (das in diesem Fall nicht azetylierend wirkt) umkristallisiert. Die Ausbeuten (58—67% der Theorie) sind in erster Linie von der Vermeidung jeglicher Erwärmung des Reaktionsgemisches abhängig.

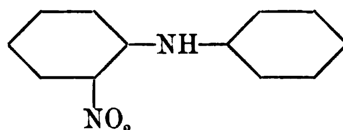
Eigenschaften: Prachtvolle, tief orangegelbe Kristalle mit blauem Oberflächenschimmer. Schmp. 188°. Das beste Lösungsmittel für die Verbindung ist Essigsäureanhydrid.

---

[1]) Ber. **41** (1908) 3091.

[2]) Beide Nitraniline liefern gleiche Ausbeuten. Die Orthoverbindung reagiert jedoch etwas energischer und muss daher etwas vorsichtiger behandelt werden.

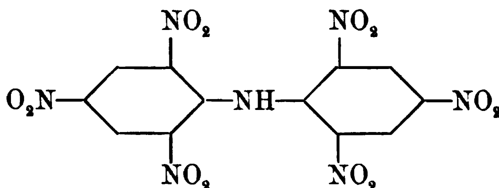
o-Nitrodiphenylamin,



Nach Kehrmann und Havas [1]) werden zur Darstellung von o-Nitrodiphenylamin 100 g o-Nitrochlorbenzol (1 Mol.), 140 g Anilin ($2^1/_2$ Mol.) und 52 g (1 Mol.) entwässertes zerriebenes Natriumazetat in einem Kolben mit eingeschliffenem Luftkühler etwa 12—15 Stunden im Oelbade erhitzt. Die Temperatur des Bades soll während dieser Zeit ziemlich konstant auf 215° gehalten werden. Die Masse wird hierauf mit Wasserdampf so lange destilliert, bis das unangegriffene Nitrochlorbenzol, etwa 5 bis höchstens 10 g, und das überschüssige Anilin übergegangen sind, alsdann nach Zusatz von genügend Salzsäure nochmals während etwa $^1/_2$ Stunde unter Einleiten von Dampf ausgekocht, wodurch das immer in beträchtlicher Menge entstandene Azetanilid verseift wird und in Lösung geht. Das in Wasser unlösliche dunkle Oel erstarrt beim Erkalten kristallinisch; es ist fast reines o-Nitrodiphenylamin. Die Ausbeute beträgt 85—90% der Theorie (berechnet auf Nitrochlorbenzol). Einmaliges Umkristallisieren aus Alkohol liefert ein in grossen Tafeln kristallisiertes Produkt vom richtigen Schmelzpunkt.

Eigenschaften: Trimetrische gelbrote Tafeln vom Schmp. 75°.

Hexanitrodiphenylamin,



p-Dipikrylamin; Aurantia; Kaisergelb.

Zur Darstellung von Hexanitrodiphenylamin kann folgende Vorschrift von H. Erdmann [2]) dienen:

50 g Diphenylamin werden in 500 g Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,84 gelöst. Die erkaltete Lösung wird dann in dünnem Strahl in 500 g gut gekühlte Salpetersäure vom spez. Gew. 1,5 mit der Vorsicht eingetragen, dass die Temperatur + 10° nicht übersteigt.

[1]) Ber. **46** (1913) 341.

[2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

Hiebei ist es erforderlich, dass die Salpetersäure beständig umgerührt wird, da sonst eine Entzündung der an die Oberfläche steigenden harzähnlichen Massen stattfinden kann.

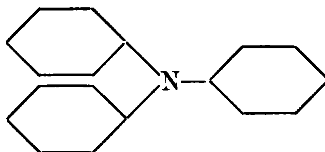
Sobald alles eingetragen ist, wird die Mischung langsam auf dem Wasserbade erwärmt und dann bis zum Aufhören der lebhaften Stickstoffdioxydentwicklung erhitzt. Nach dem Erkalten giesst man die Flüssigkeit in 6—8 Liter Wasser, sammelt den sich sofort ausscheidenden hellgelben, feinpulverigen Niederschlag und wäscht ihn mit Wasser aus. Das bei 60—70° getrocknete Produkt, dessen Gewicht 159% von dem des Diphenylamins beträgt, hält hartnäckig Spuren von Säure zurück, welche nur durch Behandeln mit Alkohol oder durch Umkristallisieren aus Eisessig entfernt werden können.

Will man dagegen das Ammoniaksalz (Aurantia) herstellen, so ist eine weitere Reinigung nicht notwendig. Die Ueberführung in diese Ammoniakverbindung wird am einfachsten in der Art vorgenommen, dass ein mit Ammoniakgas gesättigter Luftstrom so lange über das in einer Trommel rotierende trockene Produkt geleitet wird, bis sich eine Probe desselben in heissem Wasser völlig auflöst.

Eigenschaften: Hellgelbe Prismen, welche unter Zersetzung bei 238° schmelzen. Fast unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Aetzalkalien und in Alkalikarbonatlösungen.

Das Ammoniumsalz, das früher als Farbstoff benützt wurde (Aurantia, Kaisergelb), bildet rotbraune Kristalle.

Triphenylamin,



Die Phenylierung von Diphenylamin gelingt nach J. Goldberg und M. Nimerovsky[1]) in folgender Weise: 5 g Diphenylamin, 6 g Jodbenzol, 2 g Kaliumkarbonat und 0,1 g Kupferbronze (Naturkupfer C) werden mit 20 ccm Nitrobenzol 12 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit geht allmählich von Gelb über Braun in Dunkelbraun über, und es scheidet sich Jodkalium aus.

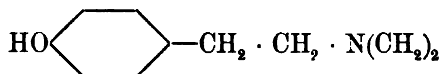
Nach der angegebenen Zeit wird die dunkle Flüssigkeit mit Wasserdampf destilliert, wobei das Nitrobenzol, das überschüssige Jodbenzol und das unveränderte Diphenylamin entfernt werden. Beim Erkalten der braunen Lösung scheiden sich braune kristallinische Täfelchen aus, die

[1]) Ber. **40** (1907) 2452.

bei 122° schmelzen (3,4 g). Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man die Verbindung in wohl ausgebildeten, feinen Tafeln vom Schmp. 125°.

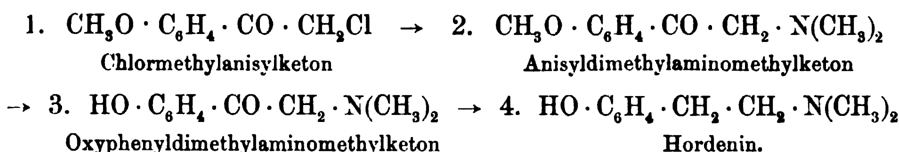
Eigenschaften: Tafelförmige, in ganz reinem Zustand farblose Kristalle vom Schmp. 125° (nach Arzruni 127°). Ziemlich leicht löslich in Benzol, wenig in kaltem Alkohol.

Hordenin,



p-Oxyphenyl-äthyl-dimethylamin.

Das Alkaloid Hordenin lässt sich nach H. Voswinkel[1]) auf folgendem Weg synthetisieren:



Die Ausführung erfordert dementsprechend 3 Operationen:

1. Darstellung von Anisyldimethylaminomethylketon (p-Methoxyphenyldimethylaminomethylketon). 12 g p-Chlormethylanisylketon (s. dort) und 20 g einer 33proz. alkoholischen Dimethylaminlösung werden in einem geschlossenen Gefäss bis zur Lösung, welche in der Regel nach einigen Minuten unter Selbsterwärmung eintritt, geschüttelt und 24 Stunden sich selbst überlassen. Alsdann wird in offener Schale zwecks Entfernung des überschüssigen Dimethylamins 24 Stunden im Vakuum bei Zimmertemperatur abgedunstet, mit Wasser verdünnt, mit stark verdünnter und entfärbter Jodwasserstoffsäure angesäuert, filtriert, mit Blutkohle geschüttelt und auf dem Wasserbade zur Sirupdicke eingedampft. Die so erhaltene Masse erstarrt beim Erkalten kristallinisch und gibt nach dem Abpressen und Umkristallisieren aus Wasser farblose Kristallprismen vom Schmp. 150°. Diese stellen das jodwasserstoffsaure Salz der Base dar.

Ausbeute 62% der Theorie.

2. p-Oxyphenyldimethylaminomethylketon. 5 g des obigen Jodhydrates, 10 ccm Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,7 und 1 g Phosphor werden eine halbe Stunde lang in offenem Kolben in gelindem Sieden erhalten. Dann wird die Jodwasserstoffsäure grösstenteils abdestilliert, der beim Erkalten zu einer schneeweissen Kristallmasse erstarrende Rückstand in Wasser aufgenommen, mit Blutkohle behandelt,

[1]) Ber. **45** (1912) 1004.

filtriert und zur Sirupdicke eingedampft. Die beim Erkalten kristallinisch erstarrende Flüssigkeit wird abgepresst, noch einmal aus Wasser und dann nach sorgfältigem Trocknen aus Azeton-Aether unter Zusatz von einigen Tropfen absolutem Alkohol umkristallisiert. Man erhält so das Jodhydrat des Oxyphenyldimethylaminomethylketons in feinen weissen Nädelchen vom Schmp. 176°.

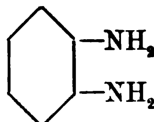
Ausbeute annähernd 100% der Theorie.

3. Hordenin. 5 g Oxyphenyldimethylaminometylketonjodhydrat, 10 ccm Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,96 und 1 g Phosphor werden im geschlossenen Rohr 6 Stunden auf 125° erwärmt. Nach dem Abdestillieren von etwa $^2/_3$ und Entfernen des Restes der überschüssigen Jodwasserstoffsäure durch Abdampfen auf dem Wasserbade wird mit Wasser verdünnt, mit Soda stark alkalisch gemacht, mit Blutkohle behandelt und mit Aether ausgezogen. Nach Abdunsten des Aethers hinterbleibt ein alsbald erstarrendes Oel; diese Substanz, aus Benzol-Ligroin umkristallisiert, entspricht dem natürlichen Hordenin und besitzt wie dieses den Schmp. 118°.

Ausbeute 10% der Theorie.

Eigenschaften: Farblose Kristalle vom Schmp. 118°.

o-Phenylendiamin,



Zur Darstellung von o-Phenylendiamin eignet sich folgende Vorschrift von Hinsberg und König[1]):

Man löst 50 g o-Nitranilin in 100—150 ccm siedendem Alkohol, fügt 40 ccm einer 20proz. Natronlauge hinzu und trägt nun Zinkstaub in kleinen Quantitäten ein. Die Reaktion verläuft ziemlich heftig und schreitet, wie sich durch das Aufwallen der Flüssigkeit zu erkennen gibt, ohne äussere Erwärmung weiter fort, wenn man sie durch häufiges Eintragen von Zinkstaub und Umschütteln im Gang hält. Ist nach einiger Zeit die zugefügte Natronlauge aufgebraucht — man erkennt dies daran, dass beim Zusatz einer neuen Portion Zinkstaub kein erneutes Aufwallen erfolgt — so fügt man neuerdings 10 ccm Natronlauge hinzu, erwärmt zum Sieden und führt die Reduktion in der früheren Weise durch Zufügen von Zinkstaub weiter. Der Zusatz von Natronlauge — je 10 ccm — muss noch ein- oder zweimal wiederholt werden. Die Reaktion ist (nach ungefähr einer Stunde) beendet, wenn die rotgelbe Farbe der Lösung in ein schwaches Hellbraun übergegangen ist. Man filtriert dann und kocht

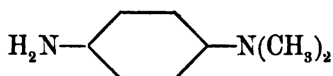
[1]) Ber. **28** (1895) 2947.

den zinkhaltigen Rückstand zweimal mit Alkohol aus. Die vereinigten alkoholischen Lösungen werden im Wasserstoffstrom auf einem Wasserbade bis zum Verschwinden des Alkohols erwärmt. Das zurückbleibende o-Phenylendiamin erstarrt nach dem Erkalten zu einer kristallinischen Masse, welche man zerschlägt, auf einem Tonteller trocknet und hierauf destilliert.

Ausbeute bei vorsichtigem Arbeiten bis über 90% der Theorie.

Eigenschaften: Blättchen (aus heissem Wasser) vom Schmp. 102—103°. Sdp. 256—258°. Leicht löslich in heissem Wasser, schwer in kaltem; sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether und Chloroform. Wird beim Stehen an der Luft rasch dunkel.

p-Amidodimethylanilin,



Die Darstellung von Amidodimethylanilin erfolgt zweckmässig nach einer der beiden folgenden Vorschriften von H. Erdmann[1]):

1. Aus Nitrosodimethylanilin mittels Zinkstaub.

200 g 90proz. Zinkstaub werden in 500 ccm Wasser in einem irdenen Topf von 3 Liter Inhalt suspendiert. Man fügt $^1/_2$ kg zerstossenes Eis zu und trägt unter Umrühren mit der Turbine 200 g salzsaures Nitrosodimethylanilin im Laufe einer Stunde ein. Gleichzeitig lässt man eine Mischung von 300 ccm konzentrierter Salzsäure mit 600 ccm Wasser langsam einlaufen. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung vom überschüssigen Zinkstaub in einen grossen Kolben abgegossen und unter leichter Kühlung mit Eiswasser mit so viel konzentrierter Natronlauge versetzt, dass das anfangs ausgeschiedene Zinkhydroxyd wieder in Lösung geht. Nun schüttelt man zweimal mit je $^1/_2$ Liter Benzol aus, trennt im Scheidetrichter, trocknet die Benzollösungen mit etwas festem Aetzkali und reinigt die nach dem Abdestillieren des Benzols aus dem Wasserbade ölförmig hinterbleibende Base, indem man sie einmal unter vermindertem Druck, dann nochmals unter gewöhnlichem Druck im Wassterstoffstrom fraktioniert und den bei 256—258° siedenden Anteil für sich auffängt. Die zu spiessigen Kristallen erstarrende Base ist so meist bereits völlig rein und weiss, kann aber noch aus Benzol unter Ligroinzusatz umkristallisiert werden, wobei etwaige färbende Bestandteile zuerst ausfallen und dann die Base in asbestähnlichen langen Nadeln kristallisiert.

Da das freie p-Amidodimethylanilin sich selbst in völlig reinem schön kristallisiertem Zustande beim Aufbewahren unter Schwarzfärbung

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

und Entwicklung von Dimethylamin bald zersetzt, führt man die Base am besten in das durch seine Schwerlöslichkeit in Aether und in Alkohol ausgezeichnete, gut haltbare neutrale Sulfat über. Hiezu dient zweckmässig die durch einmalige Destillation im Vakuum gereinigte Base, indessen kann man auch direkt das nach dem Abdestillieren des Benzols hinterbleibende Rohprodukt verwenden. Man tropft die berechnete Menge reiner konzentrierter Schwefelsäure unter äusserer Kühlung in ihr 10-faches Volumen trockenen Aethers ein und gibt diese trübe Lösung zu der ätherischen Lösung der Base (1 Molekül Base auf 1 Molekül Schwefelsäure). Das ausgeschiedene Sulfat wird abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. 70 g Base (mit 55 g Schwefelsäure) liefern 100 g Sulfat.

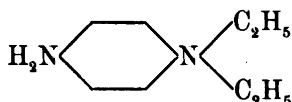
2. Aus Nitrosodimethylanilin mittels Zinnchlorür.

450 g kristallisiertes Zinnchlorür werden mit 500 ccm konzentrierter Salzsäure übergossen; in diese Flüssigkeit werden dann langsam 186 g grob gepulvertes salzsaures Nitrosodimethylanilin eingetragen. Anfangs wird nur mässig erwärmt, späterhin muss man, um das in Salzsäure und in Wasser schwer lösliche Zinndoppelsalz in Lösung zu halten, stärker erhitzen. Man lässt nun unter Umrühren das Zinndoppelsalz auskristallisieren, filtriert es ab und sättigt die Mutterlauge mit Salzsäuregas; man gewinnt so noch mehr Doppelsalz in oft sehr schön ausgebildeten Kristallen. Das fein verteilte Zinndoppelsalz wird in Natronlauge eingetragen; trifft man die richtigen Bedingungen, so löst sich alles Zinn in der alkalischen Flüssigkeit auf, die Base schwimmt als bräunliches Oel auf der warmen Lauge und kann direkt, besser nach Zusatz von Benzol, abgehoben, getrocknet und destilliert werden. Häufig jedoch umhüllt die ausgeschiedene Base einen Teil der Zinnverbindungen und bildet so dicke, zähe Kittklumpen, welche zu Boden fallen. Man entfernt dann entweder die Base durch wiederholtes Ausschütteln mit Benzol, oder man giesst die Flüssigkeit von den Klumpen ab und schüttelt sie für sich aus. Die festen Bestandteile werden auf einem Filter mit warmem Wasser behandelt, wobei sich die Base auflöst und die Klumpen zerfallen; man behandelt nun mit konzentrierter Natronlauge, extrahiert die abgeschiedene Base mit Benzol oder Aether und verfährt weiter wie oben.

Aus 150 g salzsaurem Nitrosodimethylanilin erhält man 50—60 g reine Base.

Eigenschaften: Die Base bildet lange, farblose Nadeln, die bei 41° schmelzen und bei 257° (Quecksilbersäule im Dampf) sieden. Sie ist leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Benzol und Chloroform, etwas weniger in Aether, schwer in Ligroin. Mit Wasserdämpfen ist sie sehr schwer flüchtig. Ihre Salze sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, nur das Sulfat ist in Alkohol schwer löslich.

p-Amidodiäthylanilin,

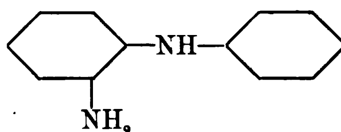


H. Erdmann[1]) gibt folgende Vorschrift:

200 g 90proz. Zinkstaub werden in 500 ccm Wasser in einem irdenen Topf von 3 Liter Inhalt suspendiert, 500 g gestossenes Eis zugegeben und unter Umrühren mit einem durch die Wasserturbine getriebenen Holzquirl 200 g freies Nitrosodiäthylanilin (s. dort) im Laufe einer Stunde eingetragen, während man gleichzeitig eine Mischung von 450 ccm konzentrierter Salzsäure mit 600 ccm Wasser langsam einlaufen lässt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung von dem überschüssigen Zinkstaub in einen grossen Kolben abgegossen und unter äusserer Kühlung mit Eiswasser mit so viel konzentrierter Natronlauge versetzt, dass das anfangs ausgeschiedene Zinkhydroxyd wieder in Lösung geht. Man schüttelt nun zweimal mit je $^1/_2$ Liter Benzol aus, trennt im Scheidetrichter, trocknet die Benzollösungen mit etwas festem Aetzkali und reinigt die nach dem Abdestillieren des Benzols aus dem Wasserbade ölförmig hinterbleibende Base, indem man sie einmal unter vermindertem Druck, dann nochmals unter gewöhnlichem Druck im Wasserstoffstrom fraktioniert.

Eigenschaften: Farbloses Oel vom Sdp. 260—262°. Wird an der Luft sehr schnell braun.

o-Amido-diphenylamin,



o-Nitrodiphenylamin wird nach Kehrmann und Havas[2]) zweckmässig in folgender Weise zur Amidoverbindung reduziert: Eine heisse Lösung von 15 g o-Nitrodiphenylamin in 150 g Alkohol wird mit einer Auflösung von 60 g kristallisiertem Zinnchlorür in 150 g rauchender Salzsäure vermischt und auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Nitrokörpers erwärmt. Man destilliert den Alkohol von der hellgrünen Auflösung ab, versetzt mit dem doppelten Volumen Wasser und kühlt unter Schütteln ab. Das auskristallisierte Zinndoppelsalz wird abgesaugt,

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

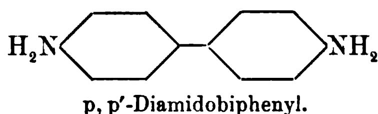
[2]) Ber. **46** (1913) 342.

in heissem Wasser gelöst, filtriert und wiederum durch Zusatz des halben Volumens konzentrierter Salzsäure abgeschieden.

Zur Darstellung der Base löst man das Zinndoppelsalz unter Erwärmen mit Alkohol, versetzt heiss mit konzentriertem wässerigem Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaktion, filtriert vom Zinnhydroxyd ab, wäscht etwas mit heissem Alkohol nach und verdünnt das Filtrat mit viel Wasser. Die anfangs milchig ausgeschiedene Base wird rasch kristallinisch; sie wird nach dem Erkalten abgesaugt, mit Wasser gewaschen und zwischen Filtrierpapier oder auf Tontellern an der Luft, am besten im Dunkeln, getrocknet. Am Licht färbt sie sich oberflächlich ziemlich rasch rötlich.

Eigenschaften: Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. 79—80°. Leicht löslich in Azeton, Chloroform und Benzol, schwerer in Ligroin.

Benzidin,



p, p'-Diamidobiphenyl.

Technisches Benzidin ist ein billiges Handelsprodukt. Um aus demselben reines Benzidin zu gewinnen, destilliert man es im Vakuum, wobei aus dem Schmelzfluss schöne kompakte Kristalle anschiessen.

Um Benzidin aus Hydrazobenzol zu gewinnen, werden nach H. Erdmann[1]) 500 g rohes Hydrazobenzol mit 750 ccm roher Salzsäure und 1 Liter Wasser zum Sieden erhitzt und kurze Zeit im Kochen erhalten. Beim Erkalten kristallisiert aus der Lösung Benzidinchlorhydrat, welches durch einmaliges Umkristallisieren aus angesäuertem Wasser rein erhalten wird.

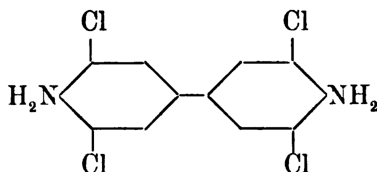
Zur Darstellung der freien Base fällt man die Lösung des Chlorhydrates heiss mit Natronlauge, wäscht die ausgeschiedene Base aus, trocknet sie und destilliert sie im Vakuum.

Durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu den Mutterlaugen kann noch etwas von dem schwer löslichen Benzidinsulfat gewonnen werden. Das Filtrat von der ersten Mutterlauge kann auf Diphenylin (s. dort) verarbeitet werden.

Eigenschaften: Silberglänzende Blättchen (aus Wasser oder Alkohol) vom Schmp. 122°. 1 Liter Wasser löst in der Hitze 11 g, in der Kälte 0,4—0,5 g. Ferner ist es löslich in Alkohol und Aether.

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

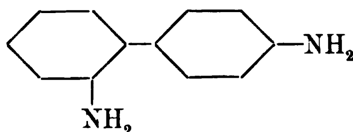
Tetrachlorbenzidin,



Nach Schlenk und A. Knorr[1]) werden 50 g Benzidinchlorhydrat sehr fein gepulvert und in 1 Liter konzentrierter Salzsäure suspendiert. In die Suspension leitet man unter Umschütteln einen raschen Strom von Chlorgas ein, wobei geringe Erwärmung der Flüssigkeit eintritt. Die Substanz wird sehr rasch gelb, später gelbbraun. Wenn die Flüssigkeit sichtlich mit Chlor übersättigt ist, lässt man das Gemisch locker verschlossen einige Stunden stehen und leitet dann neuerdings Chlor ein. Nach einer weiteren Pause giesst man das Reaktionsgemisch in 200 ccm konzentrierte Zinnchlorürlösung. Hierdurch werden die gefärbten Beimengungen (besonders bei schwachem Erwärmen und Zusatz von etwas Wasser) durch Reduktion rasch entfärbt. Die Substanz wird dann abgesaugt, auf dem Wasserbad getrocknet und aus einem Gemisch von 2 Vol. Toluol und 1 Vol. Alkohol umkristallisiert. Das Produkt ist nahezu reines Tetrachlorbenzidin. Um die Verbindung vollkommen rein zu erhalten, hat man die Chlorierung und weitere Behandlung in der geschilderten Weise zu wiederholen.

Eigenschaften: Die Substanz bildet weisse, verfilzte Nädelchen (aus Alkohol-Toluolgemisch) vom Schmp. 226—227,5°. Sie ist ziemlich löslich in heissem Aethylalkohol und in Azeton, fast unlöslich in Methylalkohol, Aether und Ligroin. Beim Versetzen der heissen benzolischen Lösung mit alkoholischer Salzsäure fällt das Chlorhydrat der Verbindung als rein weisses, undeutlich kristallinisches Pulver aus. Von Wasser wird das Salz vollständig hydrolysiert.

Diphenylin,



o, p'-Diamidobiphenyl.

Nach H. Erdmann[2]) wird die mit Schwefelsäure gefällte Mutterlauge von der Benzidindarstellung (s. dort) auf 100 ccm eingedampft, mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht und mit Wasserdampf be-

[1]) Ann. **363** (1908) 334.

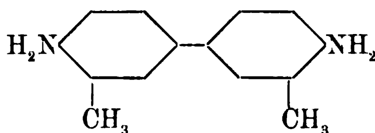
[2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

handelt, bis kein Anilin mehr übergeht. Der erkaltete Rückstand hinterlässt beim Filtrieren eine halbweiche, ölige Masse, die in verdünnter Schwefelsäure heiss gelöst wird, worauf beim Erkalten Diphenylsulfat in Nadeln kristallisiert.

Aus dem Sulfat lässt sich die freie Base durch Alkali abscheiden, mit Aether ausschütteln (was durch Emulsionsbildung häufig etwas erschwert wird), und nach dem Verdunsten des Aethers durch Destillieren reinigen. Ausbeute 40—50 g aus 500 g Hydrazobenzol.

Eigenschaften: Lange Nadeln, die bei 45 ° schmelzen. Siedet unzersetzt bei 363 °. Kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Das Sulfat der Base ist (im Gegensatz zum Benzidinsulfat) in Wasser leicht löslich.

o-Tolidin,

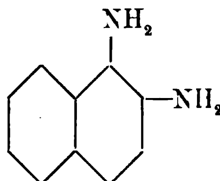


p, p'-Diamido-m, m'-dimethyl-biphenyl.

Nach H. Erdmann [1]) werden 500 g o-Hydrazotoluol mit 750 ccm roher Salzsäure und 1 Liter Wasser erwärmt, wobei eine noch lebhaftere Reaktion eintritt als bei der Umlagerung des Hydrazobenzols. Die beim Kochen erhaltene Lösung wird filtriert, worauf beim Erkalten das Tolidinchlorhydrat auskristallisiert. Zur Ueberführung in die freie Base fällt man die Lösung des Salzes mit Natronlauge und reinigt das abgeschiedene o-Tolidin durch Destillation im Vakuum.

Eigenschaften: Perlmutterglänzende Blättchen, die bei 120 ° schmelzen. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und in Aether. Das Sulfat ist schwer löslich in Wasser und noch schwerer in Alkohol. Auch das Chlorhydrat ist in Wasser ziemlich schwer löslich.

1,2-Naphthylendiamin,



1,2-Naphthylendiamin wird nach Bamberger und Schieffelin [2]) am besten in folgender Weise erhalten:

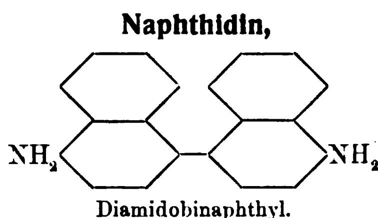
[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.
[2]) Ber. **22** (1889) 1376.

Je 10 g Phenylazo-β-naphthylamin werden in 50 ccm Eisessig und 250 ccm Wasser gelöst. Zur kochenden Lösung fügt man so lange Zinkstaub in kleinen Portionen, bis die rote Farbe der Flüssigkeit in Hellgelb umgeschlagen ist.

Die kochende Lösung wird in verdünnte Schwefelsäure filtriert. Hierbei scheidet sich das Sulfat der Base als glänzender weisser Kristallbrei aus, welcher beim Erkalten den ganzen Gefässinhalt zum Erstarren bringt. Man sammelt die Substanz auf einem Koliertuch, wäscht sie mit schwefelsäurehaltigem Wasser und trägt sie noch feucht in heisse Sodalösung ein. Unter Zusatz von Tierkohle bringt man nun durch Kochen das Sulfat zur vollständigen Lösung und filtriert. Die erkaltende Lösung scheidet die Base in weissen Blättchen ab, welche ohne weitere Reinigung den richtigen Schmelzpunkt zeigen.

Eigenschaften: Silberglänzende rhombische Blättchen, welche bei 97° schmelzen und über ihren Schmelzpunkt erhitzt, sich mit eigentümlichem (an Anilin erinnernden) Geruch verflüchtigen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform; schwerer in heissem Wasser. Färbt sich an feuchter Luft rosa und schliesslich braun.

Naphthidin,



Diamidobinaphthyl.

Nach Reverdin und de la Harpe[1]) verfährt man folgendermassen:

Man löst 100 g α-Naphthylamin in 560 ccm 88proz. Schwefelsäure (spez. Gew. 1,809) und gibt zu der auf ca. 40° abgekühlten Mischung so viel trockenes Eisenhydroxyd (käufliches wasserhaltiges Eisenoxyd), als 55 g Eisenoxyd entspricht. Nach 24stündigem Stehen hat sich das Eisenoxyd in ein weissliches Pulver von Ferrisulfat verwandelt und das Gemenge ist lichtgrau geworden. Man erhitzt langsam 6—7 Stunden lang auf 75° und dann noch einige Stunden auf 100° unter fortwährendem Umrühren. Nach dem Erkalten giesst man das Reaktionsgemisch in 5 Liter Wasser, lässt über Nacht stehen und filtriert. Auf dem Filter bleibt schwefelsaures Naphthidin neben etwas schwefelsaurem Naphthylamin und Eisensulfat. Der Niederschlag wird mit 2—3 Liter lauwarmem Wasser gewaschen, in 1 Liter Wasser suspendiert und mit 56 g Aetznatron eine Stunde lang unter Ersatz des verdunstenden Wassers gekocht. Man filtriert

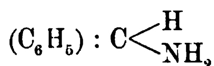
[1]) Chem.-Ztg. **1892,** 1687.

die ausgeschiedene Base ab, wäscht aus und löst in verdünnter Salzsäure, filtriert und fällt in dem Filtrat durch 120 g Natriumsulfat das schwefelsaure Naphthidin aus. Die aus dem Sulfat durch Aetznatron abgeschiedene Base löst man in siedendem Alkohol und fällt sie durch Zusatz von wenig Wasser aus.

Die Ausbeute beträgt ca. 60 g Naphthidin.

Eigenschaften: Silberglänzende Blättchen vom Schmp. 198°. Das Sulfat ist fast unlöslich in Wasser; auch die anderen Salze sind wenig löslich.

Diphenylamidomethan,



$(C_6H_5) : C<^{H}_{NH_2}$

Benzhydryl-amin.

Durch Verschmelzen von 5,5-Diphenylhydantoin (s. dort) mit Aetzkali entsteht in guter Ausbeute Diphenylamidomethan. Nach H. Biltz und K. Seydel[1]) wird folgendermassen verfahren:

Als Apparat zur Darstellung wird ein Fraktionierkolben von etwa 100 ccm Inhalt mit 4—5 cm weitem und 15 cm langem Hals verwendet, dessen Destillierrohr nahe dem oberen Ende des Halses angesetzt ist. Der Hals wird mit Asbestpapier umwickelt und oben mit einem Kork verschlossen, durch den ein mechanisch anzutreibender Rührer und ein Gasableitungsrohr führen.

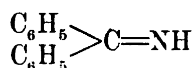
In diesem Kolben werden 10 g Diphenylhydantoin, 100 g zerkleinertes Kaliumhydroxyd und 2 ccm Wasser durch ein Oelbad zunächst auf etwa 230° angewärmt, wobei zwei flüssige Schichten entstehen. Diese werden nunmehr durch den Rührer innig gemischt. Während die Temperatur langsam bis auf 300° gesteigert wird, destillieren Wasser und die Base über. Ihr Uebergehen wird durch einen Strom kohlendioxydfreier Luft, der durch den Apparat geleitet wird, erleichtert. Das Destillat kondensiert sich in einem vorgelegten, mit Wasser gekühlten Kölbchen. Nach etwa $^1/_2$ Stunde ist die Spaltung beendet und die Hauptmenge überdestilliert. Man bricht nun den Versuch ab, löst nach dem Erkalten den Rückstand mit Wasser und äthert aus. Beim Durchschütteln des ätherischen Auszuges mit wenig salzsäurehaltigem Wasser geht die — nicht beträchtliche Menge — Base in die wässerige Lösung. Nunmehr wird diese mit der salzsauer gemachten Lösung des Destillates vereinigt und die Mischung auf dem Wasserbad eingedampft. Dabei bleiben ungefähr 8 g salzsaures Benzhydrylamin fast rein zurück. Durch Umkristallisieren aus Wasser wird das Salz gereinigt. Schmp. 280° (am kurzen Thermometer).

[1]) Ber. **44** (1911) 411.

Bei der Darstellung der freien Base muss Kohlendioxyd sorgfältig fern gehalten werden, da sie sich sonst sofort trübt. Man gewinnt die Base durch Ausäthern einer stark alkalisch gemachten Lösung des salzsauren Salzes, Trocknen der Aetherschicht mit festem Kaliumhydroxyd und Abdestillieren des Aethers.

Eigenschaften: Flüssigkeit vom Sdp. 303—304° (korr.). Reagiert stark alkalisch. Zieht begierig Kohlensäure an.

Benzophenonimin,



Nach F. J. Moore[1]) lässt sich Benzophenonimin leicht erhalten durch Einwirken von Ammoniak auf Diphenyldibrommethan. Dabei entsteht nach



$$(C_6H_5)_2CBr_2 + 2NH_3 = (C_6H_5)_2C : NH \cdot HBr + NH_4Br$$

in erster Phase das Hydrobromid der Base, welches durch weitere Einwirkung von Ammoniak in die Base übergeführt wird. Es empfiehlt sich aber, zunächst das Hydrobromid zu isolieren und zu reinigen, und dann erst die freie Base darzustellen.

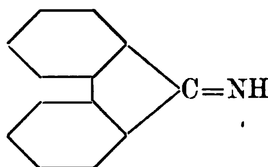
Man leitet in eine Chloroformlösung von Diphenyldibrommethan gasförmiges Ammoniak, bis die Menge des ausgeschiedenen Bromammoniums der obigen Gleichung entspricht. Filtriert man nun vom Bromammonium ab und dampft die Flüssigkeit ein, so scheidet sich das Hydrobromid des Benzophenonimins als gelblichweisser Niederschlag aus. Durch Umkristallisieren aus Eisessig erhält man das Salz in sehr schönen, weissen Nadeln; doch muss der angewandte Eisessig völlig wasserfrei sein, weil sonst das Salz hydrolysiert wird zu Benzophenon und Bromammonium.

Das gereinigte Salz wird nun nach der Methode von Hantzsch[2]) in die Base verwandelt, indem man es in Chloroform löst und in die Lösung trockenes Ammoniak einleitet. Das Filtrat vom ausgeschiedenen Bromammonium hinterlässt beim Eindampfen im Vakuum das Imin als farbloses, nicht erstarrendes Oel.

Eigenschaften: Farbloses Oel, welches durch Wasser rasch gespalten wird in Ammoniak und Benzophenon.

[1]) Ber. **43** (1910) 564.
[2]) Ber. **24** (1891) 3516.

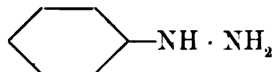
9-Iminofluoren,



Iminofluoren wird nach A. Kliegl[1]) durch Reduktion von Fluorenonoxim nach folgender Methode erhalten: Man erwärmt 10 g feingepulvertes Oxim mit 20 g Zinnchlorür und 100 ccm konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbad in einem langhalsigen Rundkolben etwa eine Stunde lang. Geringe Mengen unveränderten Oxims und durch Zersetzung bereits entstandenes Fluorenon werden durch Ausziehen mit warmem Eisessig entfernt. Ausbeute 15 g. Die frei Base erhält man durch Verreiben des Chlorostannats mit kalter Natronlauge. Will man völlig reine Substanz erhalten, so genügt es indessen nicht, dies Produkt mehrmals umzukristallisieren; vielmehr ist die Ueberführung in das sehr schwer lösliche Pikrat nötig, das man am besten durch Vereinigung einer kalt bereiteten Lösung der Base in Azeton (1 : 10) mit einer solchen von Pikrinsäure (1 : 10) gewinnt. Man erhält dann sofort eine Ausscheidung stark glänzender, orange gefärbter, schuppiger, gut filtrierbarer Nädelchen, die $^1/_2$ Mol. Azeton enthalten. Aus dem Pikrat wird die Base gewonnen durch Zerlegung mit Ammoniak; man wäscht gründlich mit kaltem Wasser aus und kristallisiert aus Ligroin (Sdp. 100—140°) oder dem Gemenge von 2 Teilen Alkohol und 3 Teilen Benzin (Sdp. 50—80°) um.

Eigenschaften: Blaßstrohgelbe, feine Nadeln vom Schmp. 124°. Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in Ammoniak und Fluorenon; besonders leicht tritt die Hydrolyse in schwach saurer Lösung ein. In Säuren löst sich die helle Base unter intensiver Farbvertiefung (eigelb) auf.

Phenylhydrazin,



1. Darstellung nach der Sulfitmethode.

H. Erdmann[2]) gibt folgende Vorschrift:

260 ccm 40proz. Natriumbisulfitlösung werden mit 200 ccm einer 25proz. Natronlauge (spez. Gew. 1,25) neutralisiert und nach dem Wiedererkalten durch Einwerfen von $^1/_2$ kg fein zerstossenem Eis auf 0° abgekühlt. Dann stellt man eine Diazobenzolchloridlösung her, indem man

[1]) Ber. **43** (1910) 2494.

[2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

in eine mit Eis abgekühlte Lösung von 100 ccm Anilin in 210 ccm konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1,19) (oder ca. 240 ccm rohe Salzsäure) und 400 ccm Wasser eine Lösung von 75 g Natriumnitrit in 150 ccm Wasser einfliessen lässt. Diese Diazobenzolchloridlösung wird sofort unter Umrühren in die Natriumsulfitlösung eingetragen. Ohne die nun beginnende, meist von Gasentwicklung begleitete Abscheidung des diazobenzolsulfonsauren Natriums abzuwarten, setzt man unter Umrühren allmählich 100 g Zinkstaub zu, wobei sich die Flüssigkeit wieder heller färbt. Schliesslich erwärmt man auf dem Volhardschen Gasofen gelinde und lässt dabei so lange 50proz. Essigsäure (etwa 140 ccm) zutropfen, bis die Lösung vollkommen entfärbt und wasserhell geworden ist. Dann kocht man auf, trennt von dem überschüssigen Zinkstaub durch ein Faltenfilter engt etwas ein und versetzt die heisse Lösung mit $^1/_3$ ihres Volumens stark rauchender Salzsäure. Die Flüssigkeit erstarrt sofort zu einer schwach braun gefärbten Kristallmasse von salzsaurem Phenylhydrazin, das nach dem Erkalten von der Mutterlauge durch Absaugen und Abpressen befreit wird. Beim Eindampfen der salzsauren Mutterlauge auf ein kleines Volumen erhält man noch eine zweite Kristallisation, welche mit der ersten vereinigt wird.

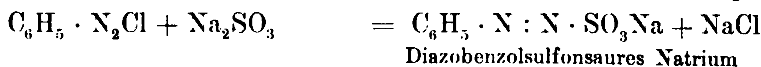
Zur Isolierung der freien Base versetzt man das noch feuchte Salz in einem Kolben mit 250 ccm 25proz. Natronlauge und erhitzt auf dem Wasserbad, bis sich die freie Base ölig abscheidet. Man lässt das abgeschiedene Chlornatrium absetzen und trennt das rötlichbraun gefärbte Oel von der unteren alkalisch wässerigen Schicht im Scheidetrichter. Die Base wird mit frisch geglühtem Kaliumkarbonat sorgfältig getrocknet, von dem Salz abgegossen und über freier Flamme destilliert. Das Quecksilber steigt rasch auf 200°, und der bis 240° übergehende Anteil besteht hauptsächlich aus Phenylhydrazin. Das vom Destillat absorbierte Ammoniak entfernt man durch Aufbewahren der Base über Schwefelsäure im Vakuum. Die erneute Destillation liefert dann ein zwischen 225° und 240° siedendes Produkt, welches durch starkes Abkühlen und Abgiessen des flüssig gebliebenen Anteils von den ausgeschiedenen Kristallen noch weiter gereinigt werden kann.

100 g Anilin geben durchschnittlich 75—80 g Phenylhydrazin.

Der Reaktionsverlauf bei der Darstellung lässt sich folgendermassen wiedergeben:

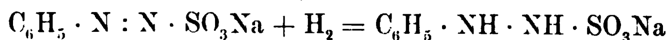


$$C_6H_5NH_2 \cdot HCl + NaNO_2 + HCl = C_6H_5N_2Cl + NaCl + 2H_2O$$



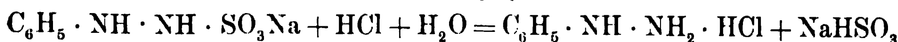
$$C_6H_5 \cdot N_2Cl + Na_2SO_3 = C_6H_5 \cdot N : N \cdot SO_3Na + NaCl$$

Diazobenzolsulfonsaures Natrium



$$C_6H_5 \cdot N : N \cdot SO_3Na + H_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3Na$$

Phenylhydrazinsulfonsaures Natrium



$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3Na + HCl + H_2O = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 \cdot HCl + NaHSO_3$$

2. Darstellung mittels Zinnchlorür.

In bequemer Weise lässt sich Phenylhydrazin durch Reduktion einer salzsauren Diazolösung nach einer Methode von V. Meyer und Lecco[1]) erhalten:

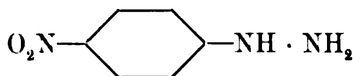
Man fügt zu 100 g konzentrierter Salzsäure unter Umrühren 10 g Anilin, kühlt den dadurch entstandenen Brei von Anilinchlorhydrat von aussen mit Eis und lässt dazu langsam soviel von einer Lösung von 10 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser unter stetem Umrühren hinzufliessen, bis in einer mit Wasser verdünnten Probe durch Jodkaliumstärkepapier freie salpetrige Säure nachzuweisen ist. Man versetzt nun die Diazolösung unter Umrühren mit einer durch Eis abgekühlten Lösung von 60 g Zinnchlorür in 50 ccm konzentrierter Salzsäure und saugt nach einstündigem Stehen das jetzt reichlich abgeschiedene Phenylhydrazinchlorhydrat ab, zersetzt es darauf mit überschüssiger Natronlauge und nimmt das freie Phenylhydrazin mit Aether auf. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mittels Pottasche verdampft man den Aether und destilliert das Phenylhydrazin im Vakuum.

Eigenschaften: Reines Phenylhydrazin bildet monokline Kristalle, welche bei ca. 23° schmelzen. Im Vakuum destilliert es unzersetzt, unter 750 mm Druck bei 243° unter geringer Zersetzung. An der Luft färbt es sich durch Oxydation bald rot bis dunkelbraun. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in starker Natronlauge. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig. Es verbindet sich mit 1 Mol. einbasischer Säure zu Salzen.

Prüfung.

Anilin: 2 g Phenylhydrazin sollen, mit 20 ccm 5proz. Essigsäure, eine klare Lösung geben.

p-Nitrophenylhydrazin,



Nach Bamberger und Kraus[2]) gestaltet sich die Darstellung von p-Nitrophenylhydrazin folgendermassen:

10 g p-Nitranilin werden mit Wasser befeuchtet, mit 21 g Salzsäure (37proz.), etwas Eis und 6 g Natriumnitrit (in 10 g Wasser) diazotiert. Die ev. filtrierte Lösung wird, nachdem sie mittels gesättigter Sodalösung abgestumpft und auf 100 ccm verdünnt ist, langsam und unter

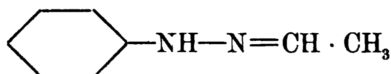
[1]) Ber. 16 (1883) 2976; s. V. Meyer und P. Jacobson, Lehrbuch d. org. Chemie, II, 1, S. 305. Leipzig 1902.

[2]) Ber. 29 (1896) 1834.

Rühren in 50 ccm auf 0° abgekühlte Sulfitlauge, zu welcher noch 10 g festes Kaliumkarbonat zuvor hinzugefügt sind, eingegossen. Die Flüssigkeit ist alsbald in einen Kristallbrei des Salzes $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NSO_3K \cdot NHSO_3K$ verwandelt. Dasselbe wird auf der Nutsche scharf abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen, filterfeucht in einer Schale mit einem Gemisch von 40 ccm Salzsäure (37proz.) und 40 ccm Wasser übergossen und etwa 5 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Das nach dem Abkühlen ausgeschiedene Gemenge von Chlorkalium und salzsaurem Nitrophenylhydrazin wird abgesaugt und in konzentrierter wässeriger Lösung zuerst unter Kühlung mit gesättigter Sodalösung, zum Schluss mit Natriumazetat versetzt; die alsdann ausgeschiedene Hydrazinbase ist ohne weiteres rein.

Eigenschaften: p-Nitrophenylhydrazin, das oft zur Abscheidung und zum Nachweis von Aldehyden und Ketonen den Vorzug vor dem einfachen Phenylhydrazin verdient, bildet orangerote Blättchen und Nadeln (aus siedendem Alkohol) vom Schmp. 157°.

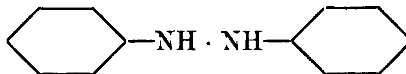
Aethylidenphenylhydrazin,



Nach E. Fischer[1]) wird die Verbindung dargestellt, indem man zu einer ätherischen Lösung von Phenylhydrazin unter Abkühlen etwas mehr als die berechnete Menge Azetaldehyd (frisch destilliert) zugibt, das durch die Reaktion entstandene Wasser mit Kaliumkarbonat entfernt und die filtrierte Lösung eindampft. Den Rückstand destilliert man unter vermindertem Druck. Das Destillat erstarrt sehr bald zu einer nahezu farblosen Kristallmasse und muss in luftdicht schliessenden Gefässen aufbewahrt werden.

Eigenschaften: Glänzende Blättchen. Schmp. 63—65° (aus verdünntem Alkohol), gegen 80° (aus Ligroin). Sdp. 140—150° bei 20 bis 30 mm Druck. Löslich in ca. 6 Teilen siedendem Ligroin.

Hydrazobenzol,



1. Aus Nitrobenzol.

Die Darstellung von Hydrazobenzol direkt aus Nitrobenzol gelingt mit guter Ausbeute nach der folgenden Vorschrift von H. Erdmann[2]):

[1]) Ann. **236** (1886) 137 Anm.
[2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

2 kg Nitrobenzol, 6 Liter Natronlauge von 40° Bé (spez. Gew. 1,38), 2 Liter Wasser und 1 Liter Alkohol werden in einen mit seitlichem Tubus versehenen, mit einem Deckel verschliessbaren Tonzylinder gebracht. Zum Durchmischen dient eine an langem Stiel befestigte, mehrfach durchlöcherte Scheibe von Holz oder Eisen. Dieselbe passt in den Tonzylinder hinein, ihr Stiel führt durch ein im Deckel befindliches Loch nach aussen, so dass der Apparat eine gewisse Aehnlichkeit mit einem Butterfasse besitzt [1]. Der erwähnte Tubus wird mit einem abwärts gerichteten Kühler verbunden.

In den wie beschrieben beschickten Apparat werden unter Lüften des Deckels bzw. durch einen im Deckel befindlichen Tubus allmählich 3,4 kg Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen und die Substanzen durch Auf- und Niederbewegen des Rührers durcheinander gemischt. Bald erwärmt sich bei fortgesetztem Eintragen die Masse und es beginnt eine lebhafte Reaktion, während nitrobenzolhaltiger Alkohol abdestilliert. Das Destillat wird wiederholt zurückgegeben und der Zusatz von Zinkstaub so geregelt, dass die Reaktion im Gange bleibt, ohne doch so heftig zu werden, dass etwa ein Ueberschäumen der Masse stattfinden könnte. Die Wärmeentwicklung ist bei dieser Reaktion sehr stark und kann bei grossen Posten sogar zu Explosionen Anlass geben, wenn der Zinkstaub unvorsichtig zugesetzt wird und die Durchmischnug der Substanzen keine genügende ist. — Nach $2^1/_2$ Stunden ist die Reduktion beendet; man lässt (über Nacht) erkalten, verdünnt die breiförmige Masse mit Wasser und isoliert das Hydrazobenzol am besten durch ein feines Sieb, welches den Zinkoxydschlamm durchlässt, während die gröberen Kristallmassen des Hydrabenzols zurückbleiben. Dasselbe wird unter guter Kühlung durch Zugabe von Eisstücken mit kalter verdünnter Salzsäure behandelt und gut ausgewaschen.

In dieser Form ist das Hydrazobenzol zu mancher Verarbeitung, z. B. auf Benzidin, geeignet. Um ganz reines Hydrazobenzol darzustellen, kocht man das Produkt mit Alkohol und lässt das Filtrat nach Zusatz von einigen Tropfen farblosen Schwefelammoniums in gut zugedecktem Gefässe kristallisieren.

Die Ausbeute beträgt 1150—1200 g Hydrazobenzol statt 1496 g, also 77—80% der Theorie. Aus den salzsauren Waschwässern lässt sich nach dem Eindampfen durch Fällen mit Schwefelsäure noch etwas Ben-

[1]) An Stelle des beschriebenen Apparates aus Ton kann natürlich für die Reduktion kleinerer Mengen Nitrobenzol ebensowohl ein grosser Glaskolben dienen, durch dessen Stopfen ein Rohrstutzen geführt ist; letzterer wird durch Gummischlauch mit einem Rückflusskühler verbunden, so dass der Kolben nach Belieben geschüttelt werden kann. $^1/_4$—$^1/_2$ kg Nitrobenzol lässt sich auf diese Weise in einem Kolben von 3—5 l Inhalt gut reduzieren. Andauerndes kräftiges Schütteln ist für einen guten Verlauf wesentlich.

zidin gewinnen. Daneben entstehen bei gutem Reduktionsverlauf nur 2—4% Anilin, während 12—14% vom angewandten Nitrobenzol in Anilin umgewandelt werden, wenn man den Zusatz des Alkohols fortlässt.

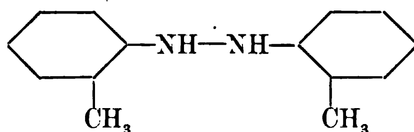
Die oben empfohlene mechanische Entfernung des Zinkschlammes hat gegenüber der direkten Behandlung mit Säure den Vorteil, dass sie einer zu grossen Erwärmung beim nachherigen Ansäuern, die zur Benzidinumlagerung führen würde, vorbeugt.

2. Aus Azobenzol.

Azobenzol lässt sich nach folgender Methode von Alexejew[1]) leicht in Hydrazobenzol überführen: Man löst 10 g Azobenzol in 100 g Alkohol und versetzt mit einer Lösung von 4 g Aetznatron in 6 g Wasser. Dieses Gemisch erhitzt man am Rückflusskühler zum Sieden und trägt allmählich Zinkstaub (etwa 15 g) bis zur Entfärbung ein, filtriert dann die heisse farblose Lösung, versetzt sie noch heiss mit heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung und lässt das Hydrazobenzol auskristallisieren. Das erhaltene Rohprodukt wird aus Ligroin umkristallisiert.

Eigenschaften: Farblose Tafeln vom Schmp. 131°. 100 Teile einer bei 16° gesättigten Lösung enthalten 5 Teile Hydrazobenzol. In Wasser ist es sehr schwer löslich. Beim Destillieren der Substanz zerfällt dieselbe in Azobenzol und Anilin. An der Luft färben sich die Kristalle (infolge Oxydation zu Azobenzol) gelbrot. Auch in alkoholischer Lösung entsteht dieses Oxydationsprodukt (besonders rasch durch Einwirkung von Halogen oder salpetriger Säure).

o-Hydrazotoluol,



Nach H. Erdmann[2]) werden 2230 g reines o-Nitrotoluol mit 6 Liter Natronlauge vom spez. Gew. 1,375, 2 Liter Wasser und 1 Liter Alkohol in den bei Hydrazobenzol (s. dort) beschriebenen Apparat gebracht und allmählich 3,4 kg Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen. Man mischt mittels des Rührers die Substanzen gut durcheinander. Bei fortgesetztem Eintragen erwärmt sich die Mischung bald, es beginnt eine lebhafte Reaktion, wobei nitrotoluolhaltiger Alkohol abdestilliert. Das Destillat wird wiederholt zurückgegeben und der Zusatz von Zinkstaub so geregelt, dass die Reaktion im Gang bleibt, ohne doch so heftig zu

[1]) Zeitschr. Chem. **1867,** 34; **1868,** 497.

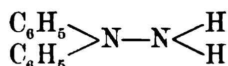
[2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

werden, dass die Masse etwa überschäumt. Die Wärmeentwicklung ist bei dieser Reaktion sehr stark und kann bei grossen Posten, bei unvorsichtigem Zusatz des Zinkstaubes und ungenügender Durchmischung der Substanzen sogar zu Explosionen Anlass geben. Nach $2^1/_2$ Stunden ist die Reduktion beendet; man lässt über Nacht erkalten, verdünnt mit Wasser und isoliert das Hydrazotoluol am besten durch ein feines Sieb, welches den Zinkoxydschlamm durchlässt, während die gröberen Massen des Hydrazotoluols zurückbleiben.

Man wäscht mit kalter verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Eisstücken und kristallisiert aus kochendem absolutem Alkohol unter Zugabe einiger Tropfen Schwefelammonium um. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Kristalle sind schnell von der Flüssigkeit zu trennen, da sie sich sonst unter Rotfärbung oxydieren.

Eigenschaften: Gut ausgebildete, farblose Kristalle, die bei 161° unter Rotfärbung schmelzen. In trockenem Zustand bei Luftabschluss beständig; oxydiert sich rasch an der Luft zu Azotoluol.

a,a-Diphenylhydrazin,



Das asymmetrische Diphenylhydrazin wird nach folgender Vorschrift von E. Fischer [1]) erhalten:

50 g Diphenylnitrosamin (s. dort) werden in 250 ccm Alkohol gelöst. Zu der Lösung gibt man 75 g Zinkstaub und setzt allmählich aus einem Tropftrichter Eisessig in kleinen Portionen zu. Die hierbei alsbald eintretende bedeutende Temperaturerhöhung ist durch gute Kühlung des Gefässes und fortwährendes Umschütteln möglichst zu mässigen. Die Reaktion ist beendet, wenn auf erneuten Zusatz von Eisessig keine merkbare Erwärmung mehr stattfindet und eine abfiltrierte Probe auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure nicht mehr die dem Nitrosamin eigentümliche grünblaue Färbung zeigt. Die heiss vom Zinkstaub abfiltrierte Lösung wird auf $^1/_4$ ihres Vol. eingedampft, mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und mit einem grossen Ueberschuss von rauchender Salzsäure unter Abkühlung und Umrühren versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das in konzentrierter Salzsäure schwer lösliche Chlorhydrat der Base zum grössten Teil in feinen, blaugefärbten Nadeln ab. Das Salz ist durch nicht unbeträchtliche Mengen Diphenylamin verunreinigt; dieses entfernt man durch Umkristallisieren des Rohproduktes aus heisser, sehr verdünnter Salzsäure, wobei es grösstenteils als Oel zurückbleibt und abfiltriert werden kann. Aus dem Filtrat wird das Hydrazinsalz durch konzentrierte

[1]) Ann. **190** (1878) 175.

Salzsäure wieder ausgefällt; durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation erhält man leicht ein diphenylaminfreies Präparat. Zuletzt kristallisiert man noch einmal aus heissem Alkohol um und gewinnt so das Chlorhydrat in farblosen feinen Nadeln. Durch Zersetzung desselben mit Natronlauge und Ausschütteln mit Aether erhält man nach dem Abdunsten die freie Base als schwach gelblich gefärbtes Oel. Dasselbe wird durch Destillation im Vakuum noch gereinigt [1]), wobei es unter 40—50 mm Druck gegen 220° übergeht. Es erstarrt dann bald in der Vorlage und kann aus Ligroin umkristallisiert werden.

Eigenschaften: Farblose Tafeln vom Schmp. 34,5°. Im Vakuum unzersetzt destillierbar. Leicht löslich in Aether und Alkohol, sehr wenig in Wasser. In konzentrierter Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe löslich.

Triphenylhydrazin,



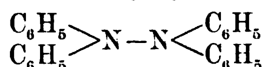
Nach Wieland und Roseeu [2]) werden 6,2 g Magnesium in 40 g Brombenzol und 200 g absolutem Aether unter den üblichen Vorsichtsmassregeln zur Vermeidung zu starker Diphenylbildung gelöst. Dazu lässt man bei —15° eine gesättigte Aetherlösung von 10 g Diphenylnitrosamin unter kräftigem Umschütteln langsam zutropfen. Blaugrauer Niederschlag, der mit roter Farbe in Lösung geht. Nach Stehen über Nacht wird mit wenig Eis zersetzt, Magnesiumhydroxyd mit 20 ccm Eisessig in Lösung gebracht, die Aetherlösung mit Bikarbonat durchgeschüttelt, mit Kalziumchlorid getrocknet und in offener Schale an der Luft zur langsamen Verdunstung gebracht. Der schmierige Rückstand wird nun mehrfach mit kaltem Gasolin digeriert, die verdunsteten Gasolinauszüge hinterlassen das kristallisierte Gemisch von Biphenyl und Triphenylhydrazin. Durch Digerieren mit Aethergasolin (1 : 1) wird der Kohlenwasserstoff herausgelöst, das Hydrazin wird durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol erhalten.

Eigenschaften: Farblose Prismen vom Schmp. 142°. Triphenylhydrazin ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, es zeigt keine basischen Eigenschaften, ist aber gegen Säuren sehr empfindlich. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich gelb, Eisessig löst ebenfalls zunächst gelb, beim Erwärmen schlägt die Farbe in grün und schliesslich in violettrot um, während die Lösung beim Kochen fast farblos wird.

[1]) R. Stahel, Ann. **258** (1890) 243.

[2]) Ber. **48** (1915) 1121; s. auch **40** (1907) 2100.

Tetraphenylhydrazin,



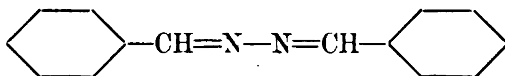
Tetraphenylhydrazin lässt sich nach einer der folgenden Methoden von Wieland und Gambarjan[1]) erhalten:

1. Man schüttelt die Lösung von 15 g Diphenylamin in 500 ccm trockenem Benzol zwei Tage lang mit 20 g Bleidioxyd. Die filtrierte, gelbbraun gefärbte Flüssigkeit wird im Vakuum bei 30° eingedampft und hinterlässt eine rotbraune, schmierige, nach Isonitril riechende Masse. Mit Aetheralkohol digeriert wird sie bald kristallinisch und durch einmaliges Umkristallisieren aus heissem Alkohol ziemlich rein. Analysenrein erhält man die Substanz durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol.

2. Zu einer Lösung von 20 g Diphenylamin in reinem Azeton wird unter Eiskühlung tropfenweise die berechnete Menge 3proz. Permanganatlösung in Azeton ($^1/_3$ Mol.) zugegeben; die Farbe bleibt bestehen, wenn alles zugefügt ist. Man filtriert vom Braunstein ab und dampft das Azeton, zuletzt im Vakuum, bis auf einen kleinen Rückstand ein. Hierauf versetzt man mit Alkohol und erhält das zuerst ölig ausfallende, grünlich gefärbte Tetraphenylhydrazin nach einigem Stehen in kristallinischer Form. Nach einmaligem Umkristallisieren ist das Produkt rein.

Eigenschaften: Farblose Kristalle, die unter Zersetzung bei 144° (nach Chattaway und Ingle[2]) bei 147°) schmelzen. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Azeton, schwer löslich in heissem Alkohol. Konzentrierte Schwefelsäure ruft im ersten Moment eine violette Färbung hervor, die sofort tiefblau wird; wässerige Salzsäure färbt ebenfalls intensiv blau, während die Lösung in Eisessig bei kurzem Erwärmen erst grün, dann rotviolett wird.

Benzalazin,



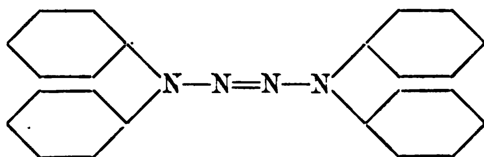
Benzalazin bildet sich schon in den allerverdünntesten sauren und alkalischen Lösungen von Hydrazin beim Schütteln mit Benzaldehyd[3]).

Man setzt zur Lösung von Hydrazinchlorhydrat (1 Mol.) oder Hydrazinsulfat die berechnete Menge Benzaldehyd (2 Mol.) und schüttelt die Flüssigkeit einige Zeit. Die gebildete flockige Masse wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus siedendem Alkohol umkristallisiert.

[1]) Ber. **39** (1906) 1500; **40** (1907) 2100.
[2]) J. Chem. Soc. **67** (1895) 1090.
[3]) Curtius u. Jay, J. prakt. Chem. (2) **39** (1889) 44.

Eigenschaften: Lange, glänzende hellgelbe Prismen vom Schmp. 93°. Unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in siedendem Wasser; ziemlich leicht löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Mit Wasserdämpfen wenig flüchtig. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren glatt in Benzaldehyd und Hydrazinsalz.

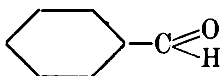
Tetraphenyl-tetrazon,



Man schüttelt nach E. Fischer[1]) öliges α,α-Diphenylhydrazin (s. dort) mit einer sehr verdünnten, möglichst neutralen und gut gekühlten Lösung von Eisenchlorid; die Flüssigkeit färbt sich bald blauviolett und es entsteht eine feste kristallinische Masse. Sobald die Masse vollständig fest geworden ist, ist die Reaktion beendet. Man filtriert und wäscht das Rohprodukt zuerst mit Wasser, später wiederholt mit Alkohol; hierbei geht das gleichzeitig gebildete Diphenylamin und der Farbstoff in Lösung, und es bleibt das in Alkohol sehr schwer lösliche Tetrazon als wenig gefärbte Kristallmasse zurück; dasselbe wird zerrieben, nochmals mit kleinen Mengen Alkohol ausgekocht und schliesslich aus reinem, warmem Schwefelkohlenstoff mehrmals umkristallisiert.

Eigenschaften: Bei 123° unter Gasentwicklung zu einer gelben Flüssigkeit schmelzende Kristalle. Schwer löslich in Aether, Alkohol, Chloroform und Ligroin; ziemlich leicht löslich in warmem Schwefelkohlenstoff.

Benzaldehyd,

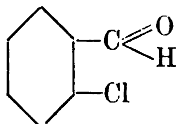


Benzaldehyd ist ein Produkt der Grosstechnik, dessen Darstellung im Laboratorium nicht lohnend wäre.

Eigenschaften: Farblose, intensiv bittermandelartig riechende Flüssigkeit vom Sdp. 180° und vom spez. Gew. 1,050 bei 15°. In Wasser nur wenig löslich; löst sich selbst in 300 Teilen Wasser noch nicht vollkommen. Oxydiert sich beim Stehen an der Luft ziemlich rasch zu Benzoesäure und wird (rein) deshalb am besten in zugeschmolzenen Röhren aufbewahrt.

[1]) Ann. **190** (1878) 182.

o-Chlorbenzaldehyd,



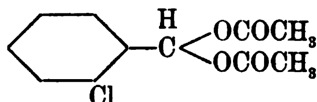
Nach H. Erdmann[1]) verfährt man folgendermassen:

1100 g rohes o-Chlorbenzalchlorid werden mit einer auf Zimmertemperatur erkalteten Mischung von 1190 ccm englischer Schwefelsäure und 2200 g rauchender Schwefelsäure von 10% Anhydridgehalt in einen Porzellantopf gebracht, dessen Deckel mit zwei Tuben versehen ist. In dem einen Tubus ist mit Stopfbüchse ein Rührer befestigt, der durch eine Wasserturbine in Bewegung gesetzt wird. Nach wenigen Minuten beginnt das mit der Säure tüchtig durchgepeitschte Chlorid Salzsäuregas abzuspalten, welches man durch den zweiten Tubus in einen mit etwas Wasser oder Natronlauge beschickten Ballon ableitet. Die Entwicklung wird bald ziemlich kräftig, geht aber dabei völlig regelmässig von statten. Das Gefäss beschlägt sich von aussen mit Wasser, da die Verseifung des Chlorides durch die Säure unter Wärmebindung verläuft. In etwa einer Stunde hat die Temperaturerniedrigung ihr Maximum erreicht und der Chlorwasserstoffstrom lässt dann bereits etwas nach. Man rührt aber noch einige Stunden, bis das Säuregemisch sich wieder auf Zimmertemperatur erwärmt hat. Nach sechsstündigem tüchtigen Rühren ist die Reaktion beendet, man giesst die Flüssigkeit in einen Scheidetrichter und lässt über Nacht absetzen. Der Aldehyd befindet sich in der schwefelsauren Lösung, während sich etwas unverseiftes Chlorid (Chlorbenzylchlorid), sowie Verunreinigungen als dunkles Gerinnsel oder schmale Oelschicht oben absetzen. Von diesen Verunreinigungen trennt man die Aldehydlösung, indem man sie unter gutem Umrühren in dünnem Strahle auf recht fein zerkleinertes Eis laufen lässt. Der ölig abgeschiedene Aldehyd wird im Scheidetrichter von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und mit Wasserdampf destilliert. Der von dem Wasser getrennte Aldehyd wird mit Chlorkalzium getrocknet und fraktioniert. Der Aldehyd siedet noch nicht ganz konstant, die direkte Ausbeute an ganz reinem Produkt lässt daher zu wünschen übrig; jedoch lässt sich aus dem Vor- und Nachlauf durch Behandlung mit einer Lösung von saurem schwefligsaurem Natron die schön kristallisierende Aldehydbisulfitverbindung gewinnen, die sich leicht durch Erwärmen mit Sodalösung wieder zersetzen lässt.

Eigenschaften: Farblose, wasserhelle Flüssigkeit von in der Wärme stechendem Geruch. Sdp. 213—214°; spez. Gew. 1.29 bei 8°. Erstarrt im Kältegemisch zu schönen weissen Nadeln, die bei —4,5 bis —3° schmelzen.

[1]) Ann. **272** (1893) 148.

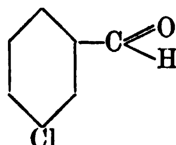
Azetal des o-Chlorbenzaldehyds,



Nach Erdmann und Schwechten[1]) werden 5 g o-Chlorbenzaldehyd mit 10 g Essigsäureanhydrid und 3 g geschmolzenem und gepulvertem Natriumazetat 3 Stunden lang gekocht. Das Reaktionsprodukt versetzt man mit heissem Wasser; man reinigt die nach kurzer Zeit abgeschiedenen Kristalle durch Umkristallisieren aus Alkohol oder Chloroform.

Eigenschaften: Feine weisse Nadeln vom Schmp. 205—206 °. Spaltet sich beim Kochen mit verdünnter Sodalösung in o-Chlorbenzaldehyd und Natriumazetat.

m-Chlorbenzaldehyd,



3-Chlorbenzaldehyd.

Nach Erdmann und Schwechten[2]) verfährt man folgendermassen:

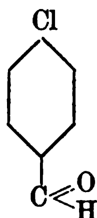
100 g m-Nitrobenzaldehyd werden mit einer Lösung von 450 g kristallisiertem Zinnchlorür in 600 g rauchender Salzsäure reduziert. Die Lösung des Aldehyds erfolgt leicht und unter erheblicher Temperaturerhöhung, so dass man gut tut, das Gefäss zu Beginn der Reaktion mit Eiswasser zu kühlen. Dann wird mit wenig Wasser verdünnt und durch Eintragen von Eis die Temperatur auf 0 ° gebracht. Alsdann lässt man langsam und unter Umrühren eine Lösung von 46 g Natriumnitrit in 180 ccm Wasser einlaufen und gibt diese Diazolösung unter Umrühren in eine bereits fertig gestellte, wieder nahezu erkaltete salzsaure Kupferchlorürlösung, die man durch Kochen von 30 g kristallisiertem Kupferchlorid mit 15 g Kupferdrehspänen, 130 ccm roher Salzsäure und 30 ccm Wasser erhalten hat. Am nächsten Tage treibt man den gebildeten m-Chlorbenzaldehyd mit Wasserdampf über, trennt das Oel vom Wasser, trocknet es mit Chlorkalzium und fraktioniert. Das zwischen 210 und 216 ° übergehende Produkt wird durch Ausfrieren gereinigt.

[1]) Ann. **260** (1890) 61.
[2]) Ann. **260** (1890) 59.

Die nicht kristallisierenden Anteile arbeitet man am besten so auf reinen Aldehyd um, dass man sie in das Metachlorbenzaldoxim überführt und nach dem Umkristallisieren aus dem reinen Oxim den Aldehyd in der beim o-Chlorbenzaldehyd beschriebenen Weise regeneriert.

Eigenschaften: Flüssigkeit, die an einem kühlen Ort zu wasserhellen Prismen vom Schmp. 17—18° erstarrt. Sdp. 213—214°.

p-Chlorbenzaldehyd,

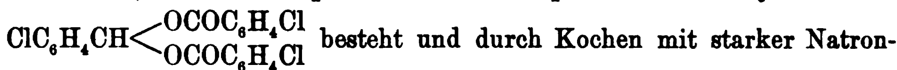


4-Chlorbenzaldehyd.

Nach H. Erdmann wird folgendermassen verfahren:

Man verseift p-Chlorbenzalchlorid genau nach dem beim o-Chlorbenzaldehyd angegebenen Verfahren. Auch hier giesst man zum Schluss in einen Scheidetrichter und lässt nach einigem Stehen die schwefelsaure Lösung in dünnem Strahl und unter ständigem Rühren auf Eis laufen, so dass eine etwa unverseift gebliebene, bei richtiger Leitung der Operation immer nur sehr geringe Portion (p-Chlorbenzylchlorid) als ein häufig zu weissen Kristallen erstarrendes Oel im Scheidetrichter zurückbleibt. Der Aldehyd scheidet sich sofort in fester Form ab als ein fast weisses, kristallinisches Gerinnsel. Man saugt ihn auf einem Nutschenfilter ab, verreibt ihn in einer grossen Reibschale mit überschüssiger Sodalösung und unterwirft den nochmals abfiltrierten und ausgewaschenen Aldehyd der Destillation, nachdem er zuvor auf dem Wasserbade in einer Porzellankelle geschmolzen und von dem obenaufschwimmenden Wasser möglichst befreit ist. Die Destillation wird zweckmässig in einer beschlagenen Retorte mit eingesenktem Thermometer ausgeführt und liefert direkt ein blendend weisses, schön kristallisierendes Destillat von reinem p-Chlorbenzaldehyd.

Mitunter, wenn die Chlorierung des p-Chlortoluols zu weit getrieben war, hinterbleibt in der Retorte ein nicht unbeträchtlicher hochsiedender Rückstand, der aus dem p-Chlorbenzoat des p-Chlorbenzaldehyds

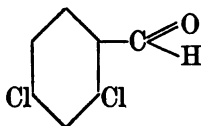


$ClC_6H_4CH<^{OCOC_6H_4Cl}_{OCOC_6H_4Cl}$ besteht und durch Kochen mit starker Natronlauge aufgeschlossen werden kann, wobei man noch weiteren Chlorbenzaldehyd erhält.

Die alkalischen Laugen können zur Darstellung der p-Chlorbenzoesäure dienen.

Eigenschaften: Schöne weisse Platten von benzaldehydartigen Geruch, die bei 47,5 ° schmelzen. Sdp. 213—214 °. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem; leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig. Die Dämpfe greifen Augen und Schleimhäute heftig an.

2,4-Dichlorbenzaldehyd,



Die Darstellung von 2,4-Dichlorbenzalchlorid durch Chlorieren von 2,4-Dichlortoluol bietet nach H. Erdmann keine Schwierigkeit; nur muss man genau alle Vorsichtsmassregeln befolgen, wie sie bei der Chlorierung des o-Chlortoluols angegeben sind.

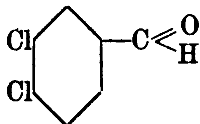
Man behandelt in einem Kolben von 1 Liter Inhalt bei hellem Tageslicht 500 g trockenes 2,4-Dichlortoluol, dem man 15 g Phosphorpentachlorid zugesetzt hat, mit einem absolut trockenen kräftigen Chlorstrom, den man in einer möglichst feinen Verteilung (Kugel mit vielen feinen Oeffnungen) einleitet, bis das Gewicht des Kolbens um ca. 225 g zugenommen hat, was dem Eintritt von 2 Atomen Chlor entspricht. Wenn eine Probe des Reaktionsproduktes beim Fraktionieren grösstenteils zwischen 254 und 264 ° übergeht, giesst man das entstandene 2,4-Dichlorbenzalchlorid in einen mit Rührwerk versehenen Porzellantopf, wie er bei der Darstellung von o-Chlorbenzaldehyd beschrieben ist, fügt das vierfache Gewicht eines Gemisches gleicher Teile rauchender Schwefelsäure von 10% Anhydridgehalt und der gewöhnlichen konzentrierten Schwefelsäure hinzu, rührt kräftig durch und erwärmt durch Einstellen in warmes Wasser, bis die Salzsäureentwicklung beginnt. Die Reaktion vollendet sich bei 40—50 °. Sollte auf der Säure eine aus unzersetztem Chlorid bestehende Schicht schwimmen, so trennt man die Säure davon im Scheidetrichter und lässt die Säurelösung in einem möglichst dünnen Strahle und unter stetem Umrühren auf Eis fliessen, wobei sich der Aldehyd als weisse Kristallmasse abscheidet. Dieselbe wird koliert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann behufs Entfernung der als Nebenprodukt entstandenen substituierten Benzoesäure mit einer Lösung von kohlensaurem Natron zusammengerieben.

Der abgesaugte und ausgewaschene, dann durch Schmelzen vom anhaftenden Wasser befreite Aldehyd wird der Destillation unterworfen. Die Ausbeute beträgt etwas über 100 g Aldehyd aus 200 g Dichlorbenzalchlorid.

In Ermangelung eines Rührwerkes kann man die Verseifung des 2,4-Dichlorbenzalchlorids auch in einem grossen, mit Steigrohr versehenen Kolben vornehmen, den man kräftig umschüttelt. Da sich die höher chlorierten Benzalchloride schwerer verseifen lassen als die monosubstituierten, so muss zum Schluss etwas erwärmt werden.

Eigenschaften: Schneeweisse Prismen vom Schmp. 70—71 °, die den charakteristischen Geruch des Benzaldehyds besitzen. Sdp. 231 bis 245 °.

3,4-Dichlorbenzaldehyd,



Man chloriert nach H. Erdmann 1 kg 3,4-Dichlortoluol nach Zusatz von 31 g Phosphorpentoxyd in der beim 2,4-Dichlorbenzaldehyd beschriebenen Weise, bis das Gewicht des Kolbens um ca. 430 g zugenommen hat.

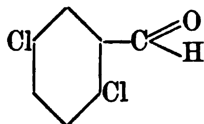
Das entstandene 3,4-Dichlorbenzalchlorid bildet eine bei 255 bis 260 ° siedende Flüssigkeit. Zur Verseifung behandelt man davon 1 kg mit 4 kg einer Mischung von gleichen Teilen rauchender Schwefelsäure von 10% Anhydridgehalt und gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure in den bei o-Chlorbenzaldehyd beschriebenen Apparaten. Die Salzsäureentwicklung beginnt bei gewöhnlicher Temperatur und vollendet sich bei 30—40 °.

Die Reindarstellung des Aldehyds erfolgt genau wie beim 2,4-Dichlorbenzaldehyd.

Ausbeute aus 398 g rohem Dichlorbenzalchlorid ca. 200 g Dichlorbenzaldehyd.

Eigenschaften: Weisse Kristalle vom Schmp. 43—44 °. Sdp. 247—248 °. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Besitzt angenehmen Bittermandelölgeruch.

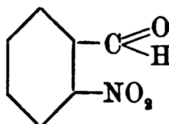
2,5-Dichlorbenzaldehyd,



Nach H. Erdmann [1]) kocht man 45 g kristallisiertes Kupferchlorid mit 25 g Kupferdrehspänen und einem Gemisch von 200 ccm roher Salzsäure mit 40 ccm Wasser bis zum Hellwerden der anfangs dunkelschwarzgrünen Lösung. Gleichzeitig erwärmt man in einem Kolben eine Mischung von 30 g 5-Nitro-2-chlorbenzaldehyd mit 110 g kristallisiertem Zinnchlorür und 150 ccm 25proz. Salzsäure gelinde auf dem Wasserbade. Es erfolgt plötzlich die Reduktion und man kühlt ab, um die Einwirkung zu mässigen. Schliesslich erwärmt man wieder auf dem Wasserbade, um die Reduktion zu vollenden. Die erkaltete Lösung des 5-Amido-2-chlorbenzaldehyds gibt man mit 50 ccm Salzsäure und 250 ccm Wasser in eine Schale, kühlt gut durch direktes Einwerfen von Eis und lässt unter kräftigem Umrühren 240 ccm 5proz. Natriumnitritlösung einlaufen. Diese Diazolösung lässt man ohne Verzug in die oben dargestellte Kupferchlorürlösung einlaufen, wobei sich eine chamoisfarbene Diazokupferchlorürverbindung abscheidet. Danach erwärmt man auf dem Wasserbade; wenn die Temperatur 40—45 ° erreicht hat, beginnt Stickstoffentwicklung und sofort tritt der charakteristische, bittermandelartige Geruch nach Dichlorbenzaldehyd auf. Bei der Destillation mit Wasserdampf geht der 2,5-Dichlorbenzaldehyd in farblosen Oeltröpfchen über, die schon im Kühlrohr zu weissen Kristallen erstarren. Die Verbindung ist bereits rein und ändert ihren Schmelzpunkt beim Umkristallisieren nicht mehr.

Eigenschaften: Weisse Nadeln (aus einem Gemisch von Chloroform und Ligroin) vom Schmp. 58—58,5 °. Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Chloroform, Benzol, Ligroin, Aether und Alkohol.

o-Nitrobenzaldehyd,



2-Nitrobenzaldehyd.

o-Nitrobenzaldehyd lässt sich nach folgender Methode von Einhorn und Geigy [2]) darstellen:

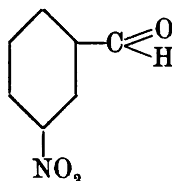
[1]) Ann. **272** (1893) 154.
[2]) Ber. **17** (1884) 121.

Man suspendiert in einem Kolben 50 g technische o-Nitrozimtsäure in $2^1/_2$ Liter Wasser, neutralisiert mit einer Lösung von 40 g kristallisierter Soda in 200 ccm Wasser und filtriert die Lösung in eine Stöpselflasche von ca. 6 Liter Inhalt, um die der rohen Nitrozimtsäure anhängenden Verunreinigungen zu entfernen. Zu der klaren Flüssigkeit setzt man 1 Liter Benzol und trägt Eis ein, welches während der ganzen Operation vorhanden sein muss. Nun setzt man allmählich und in kleinen Portionen 1225 ccm einer kalt gesättigten 6proz. Kaliumpermanganatlösung zu und schüttelt jedesmal gut durch. Sobald die Permanganatlösung vollständig eingetragen ist, gibt man, um den ausgeschiedenen Braunstein zu entfernen, eine warme Lösung von 150 g Natriumsulfit in 100 ccm Wasser hinzu (oder 160 ccm einer 40proz. Natriumbisulfitlösung), bläst, um die Flüssigkeit gut durchzumischen, mittels eines Gebläses Luft ein und setzt dann so lange Salzsäure zu, bis sämtliches Mangandioxyd in Lösung gegangen ist. Die untere wässerige, bräunlich gefärbte Schicht, die stark sauer sein muss, wird nun mittels eines Hebers von der obenschwimmenden Benzolschicht getrennt und letztere filtriert, um etwas unangegriffene o-Nitrozimtsäure und etwas o-Nitrobenzoesäure daraus zu entfernen. Nach dem Abdestillieren des Benzols hinterbleibt ein braun gefärbter flüssiger Rückstand, der beim Erkalten kristallinisch erstarrt und aus o-Nitrobenzaldehyd besteht. Man presst ihn auf Ton von geringen Mengen anhaftender Mutterlauge ab.

Ausbeute 19—22 g.

E i g e n s c h a f t e n: Lange, hellgelbe Nadeln (aus Wasser), die bei 45—46° schmelzen und sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, weniger in Wasser lösen.

m-Nitrobenzaldehyd,



3-Nitrobenzaldehyd.

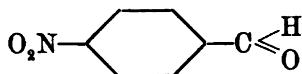
Die Darstellung von m-Nitrobenzaldehyd kann nach folgender Vorschrift von H. E r d m a n n geschehen:

In einem gut glasierten Topfe aus Steingut mischt man 2 Liter konzentrierte Schwefelsäure mit 170 ccm roter rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1,475) und kühlt die Mischung durch Einstellen in eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz auf 0° ab. Man lässt in die durch einen Porzellanquirl, der durch eine Wasserturbine getrieben wird, gut

durchgerührte Flüssigkeit 500 g käuflichen Benzaldehyd aus einem Hahntrichter in dem Tempo einlaufen, dass die Temperatur des Gemisches auf höchstens + 5° steigt. Sobald alles Bittermandelöl eingetragen ist, giesst man die saure Flüssigkeit in einen grossen Kolben und erwärmt langsam im Wasserbade auf 40°, lässt dann wieder erkalten und giesst den Kolbeninhalt in dünnem Strahl und unter heftigem Umrühren auf fein zerstossenes Eis. Den ausgefallenen Nitroaldehyd wäscht man auf dem Koliertuch gut aus, presst ab, trocknet und kristallisiert aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin um. Man erhält ca. 550 g Rohprodukt und 475 g reinen Metanitrobenzaldehyd.

Eigenschaften: Dünne, hellgelbe Nadeln, welche bei 58° schmelzen, sich wenig in kaltem, leichter dagegen in siedendem Wasser lösen und auch in Alkohol und in Aether reichlich löslich sind.

p-Nitrobenzaldehyd,



4-Nitrobenzaldehyd.

1. Nach Basler[1]) löst man 103,5 g gut getrockneten, durch Umkristallisieren gereinigten p-Nitrozimtsäuremethylester in 760 ccm englischer Schwefelsäure und trägt bei einer Temperatur von 60° allmählich 135,5 g trockenen, fein gepulverten Salpeter ein, mit der Vorsicht, dass die Temperatur nicht über 70° steigt. Nach Beendigung der Reaktion lässt man die dicklich gewordene Masse ca. 6 Stunden stehen und giesst dann auf 5 kg gestossenes Eis, koliert den kristallinischen, weissgelblichen Niederschlag ab und wäscht ihn aus. Danach digeriert man den rohen Nitroaldehyd längere Zeit mit 3proz. Sodalösung, saugt auf dem Nutschenfilter ab, wäscht gut aus und kristallisiert aus heissem Wasser um. Ausbeute ca. 70 g reiner p-Nitrobenzaldehyd.

2. Nach Richter[2]) verfährt man folgendermassen:

Man löst 40 g p-Nitrotoluol in 125—150 ccm Schwefelkohlenstoff, erhitzt den Kolben zum Sieden und lässt in die noch warme Flüssigkeit aus einem Hahntrichter unter gutem Umschütteln langsam 90 g Chromylchlorid zutropfen. Nur wenn sehr starke Erwärmung eintritt, kühle man den Kolben durch Einstellen in bereitgehaltenes Eiswasser ab. Es scheidet sich eine Verbindung von p-Nitrotoluol mit Chromylchlorid als dunkelbraunes Pulver ab, das man nach etwa 2tägigem Stehen absaugt und mit etwas Schwefelkohlenstoff auswäscht. Aus dem Filtrat

---

[1]) Ber. **16** (1883) 2714.

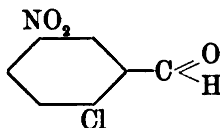
[2]) Ber. **19** (1886) 1061.

gewinnt man durch längeres Stehenlassen und Erwärmen noch eine weitere Menge der Doppelverbindung.

Zur Darstellung des Nitroaldehyds trägt man die Doppelverbindung in Wasser ein, kocht den ausgeschiedenen Paranitrobenzaldehyd zur Entfernung des Schwefelkohlenstoffs mit Wasser aus und digeriert ihn, um etwas Paranitrobenzoesäure zu entfernen, mit verdünnter Sodalösung. Zur Reindarstellung kristallisiert man ihn aus heissem Wasser um.

Eigenschaften: Lange dünne Prismen (aus Wasser), die bei 106—107° schmelzen. Sie sind wenig löslich in kaltem Wasser, Aether und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. Die Bisulfitverbindung bildet glänzende, in Wasser leicht lösliche Blättchen. Mit Wasserdampf ist der Aldehyd sehr schwer flüchtig, so dass sich die Destillation mit Dampf zur Reinigung nicht empfiehlt.

5-Nitro-2-chlorbenzaldehyd,



Nach H. Erdmann[1]) werden 70 g o-Chlorbenzaldehyd in 160 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst; die Lösung wird durch äussere Kühlung mit Eis auf + 10° gebracht. Sodann lässt man eine Mischung von 44 g gelber rauchender Salpetersäure mit 80 ccm Schwefelsäure langsam einlaufen, während man die Flüssigkeit mittels eines durch die Wasserturbine getriebenen Porzellanquirls ordentlich durchrührt. Die Temperatur darf nicht über 16° steigen. Wenn alle Salpetersäure eingelaufen ist, rührt man noch eine halbe Stunde und giesst dann auf Eis. Der Nitroaldehyd fällt sofort als gelbe, feste, kristallinische Masse aus; man saugt ihn ohne Zeitverlust ab, wäscht mit Sodalösung und Wasser, presst ab und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure.

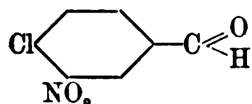
Die Ausbeute an trockenem Rohprodukt (Schmp. 77—79°) entspricht der theoretischen (92 g). Durch zweimaliges Umkristallisieren aus einem Gemisch von 2 Teilen Chloroform und 1 Teil Ligroin erhält man den Aldehyd vom konstanten Schmp. 79—80°.

Eigenschaften: Harte, sternförmig gruppierte, stumpfe Nadeln vom Schmp. 80° (geringe Verunreinigungen, Feuchtigkeit usw. drücken den Schmelzpunkt leicht etwas herunter). Sehr leicht löslich in Chloroform, wenig in Schwefelkohlenstoff.

---

[1]) Ann. **272** (1893) 153.

3-Nitro-4-chlorbenzaldehyd,



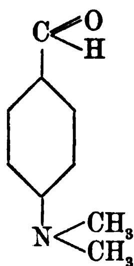
H. Erdmann[1]) gibt folgende Vorschrift:

1 kg p-Chlorbenzaldehyd wird in 6 kg konzentrierter Schwefelsäure gelöst, durch Einstellen in Eis abgekühlt und mit einem durch eine Wasserturbine getriebenen Porzellanquirl gut durchgerührt. Nun lässt man 433 ccm Salpetersäure von 78% (spez. Gew. 1,452) in dem Tempo einlaufen, dass die Temperatur während des Einlaufens der Säure nicht über 25° steigt. Schliesslich erwärmt man im Wasserbade auf 80—90° und erhält $^1/_4$ Stunde lang auf dieser Temperatur. Die abgekühlte Mischung wird alsdann in 18 Liter Eiswasser eingetragen und der kristallisierte p-Chlor-m-nitrobenzaldehyd nach mehrstündigem Stehen abfiltriert und getrocknet.

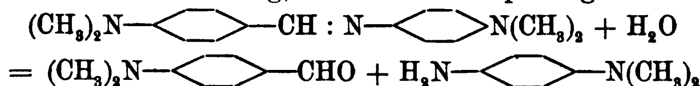
Die Ausbeute beträgt 1,3 kg.

Eigenschaften: Feine weisse Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. 62°. Löslich in etwa 250 Teilen siedendem Wasser. Sehr leicht löslich in Chloroform.

4-Dimethylaminobenzaldehyd,



4-Dimethylamidobenzaldehyd lässt sich nach Ullmann und Frey[2]) leicht erhalten durch Spaltung von Dimethylaminobenzylidenaminodimethylanilin mit Salzsäure in Gegenwart von Nitrit (oder Formaldehyd). Das letztere ist nötig, um das bei der Spaltung



auftretende Dimethyl-p-phenylendiamin abzufangen und so zu verhindern, dass die Reaktion rückläufig wird.

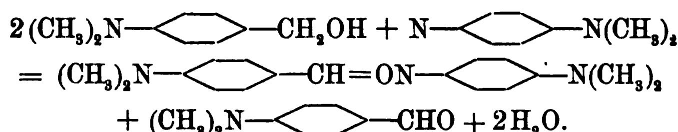
[1]) D. R.-P. 62180. Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

[2]) Ber. **37** (1904) 858.

Die genannte Benzylidenverbindung entsteht durch Einwirkung von Formaldehyd auf Dimethylanilin



und durch Oxydation und gleichzeitige Kondensation mit p-Nitrosodimethylanilin:



Da man die Reaktion mit überschüssigem Nitrosodimethylanilin ausführt, das durch Salzsäure nach den Beobachtungen von Möhlau[1]) in Amidodimethylanilin verwandelt wird, so wird auch das nach vorstehender Gleichung gebildete zweite Molekül Dimethylamidobenzaldehyd als Benzylidenverbindung teilweise abgeschieden.

Zu einer auf dem Wasserbade erwärmten Lösung von 5 g Dimethylanilin in 4 ccm 40proz. Formaldehydlösung und 10 ccm rauchender Salzsäure gibt man 5 g salzsaures Nitrosodimethylanilin, das sich darin löst. Die Flüssigkeit färbt sich braun, die Temperatur steigt auf 115°, und die Masse gerät in lebhaftes Sieden. Nach Beendigung der Reaktion scheidet sich das salzsaure Salz des obigen Kondensationsproduktes in roten Nadeln aus, die filtriert, etwas gewaschen und getrocknet werden (11,1 g). Durch Aufkochen des Salzes mit verdünnter Lauge färbt es sich gelb; die so erhaltene Base wird abfiltriert, mit Wasser und Alkohol gewaschen und getrocknet. Sollte ihr Schmelzpunkt unterhalb 229° liegen, so kristallisiert man sie zweckmässig aus Dimethylanilin um.

Ausbeute 7,6 g reines Produkt.

Zur Gewinnung des Dimethylamidobenzaldehyds löst man 5 g Tetramethyldiamidobenzylidenanilin in 20 ccm 18proz. Salzsäure, kühlt durch Zugabe von Eisstückchen auf 0° ab und fügt eine wässerige Lösung von 1,3 g Natriumnitrit hinzu. Die anfangs rote Lösung färbt sich schwach grün; sobald freie salpetrige Säure nachweisbar ist, fällt man den Aldehyd durch Zusatz von Natriumazetat als ölige, bald kristallinisch erstarrende Masse aus. Ausbeute 2,5 g (80% der Theorie). Aus der Lösung lässt sich noch eine kleine Menge Aldehyd mittels Aether extrahieren. Durch Auflösen in verdünnter Bisulfitlösung und Wiederausfällen der filtrierten Lösung mit Alkali erhält man den Dimethylamidobenzaldehyd völlig rein in Gestalt farbloser Blättchen (2 g).

Man kann auch so verfahren, dass man 2 Teile Benzylidenverbindung in 15 Teilen 30proz. Essigsäure löst und 5 Teile 40proz. Form-

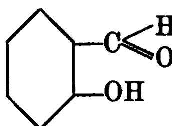
[1]) Ber. **19** (1886) 2010.

aldehydlösung hinzufügt. Beim Erhitzen der Flüssigkeit am Rückflusskühler zum Sieden färbt sich die rote Flüssigkeit alsbald gelb, und beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich der Aldehyd, besonders beim Abkühlen, in glänzenden Schuppen aus.

Ausbeute sehr gut.

Eigenschaften: Farblose Blättchen vom Schmp. 73°.

Salizylaldehyd,



o-Oxybenzaldehyd.

Wie H. Weil[1]) gefunden hat, lässt sich Salizylsäure leicht durch Natriumamalgam zum Aldehyd reduzieren, wenn gleichzeitig Borsäure in der Lösung vorhanden ist. Um den gebildeten Aldehyd vor weiterer Einwirkung des Natriumamalgams zu schützen, setzt man ein Amin zu, welches mit dem Aldehyd eine schwer lösliche Schiffsche Base liefert.

15 g Salizylsäure werden mit ca. 5,5 g Soda genau neutralisiert und auf 1 Liter verdünnt. In der Flüssigkeit werden 18 g p-Toluidin heiss gelöst; dann lässt man unter starkem Umschütteln erkalten, so dass das p-Toluidin möglichst feinkristallinisch sich wieder ausscheidet. Nach Zusatz von 250 g Kochsalz bringt man in die Suspension 15 g Borsäure und trägt unter starkem Rühren 330—430 g 2proz. Natriumamalgam allmählich ein, wobei die Lösung durch allmählichen Borsäurezusatz (im ganzen noch ca. 120 g) stets schwach sauer gehalten werden soll. Die Reduktion ist beendet, wenn eine abfiltrierte Probe beim Ansäuern keine Salizylsäure mehr ausscheidet.

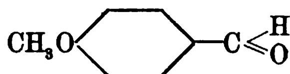
Die Suspension färbt sich in dem Masse, als man Amalgam zusetzt, mehr und mehr gelb infolge Bildung der Schiffschen Base. Schliesslich wird diese abgesaugt und nach Zusatz von verdünnter Säure im Wasserdampfstrom destilliert. Es geht Salizylaldehyd über und Toluidinsalz bleibt zurück.

Ausbeute ca. 7,5 g Salizylaldehyd.

Eigenschaften: Angenehm aromatisch riechendes Oel vom Sdp. 196,5°; erstarrt bei —20° zu grossen Kristallen. Spez. Gew. 1,1530 bei 15°. Nicht unbeträchtlich löslich in Wasser; in jedem Verhältnis mischbar mit Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid intensiv violettrot.

[1]) Ber. 41 (1908) 4147.

Anisaldehyd,

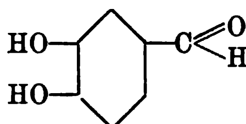


4-Methoxybenzaldehyd.

Man gewinnt nach Tiemann und Herzfeld[1]) diese Verbindung, wenn man 4 Teile p-Oxybenzaldehyd[2]) zusammen mit 2 Teilen Aetzkali in Methylalkohol löst, dem Gemisch 5 Teile Methyljodid hinzufügt und das ganze am Rückflusskühler mehrere Stunden im Sieden erhält. Man versetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser und verjagt den Methylalkohol, sowie das überschüssige Methyljodid durch Verdampfen auf dem Wasserbade. Es scheidet sich dabei ein schweres Oel ab, welches wiederholt mit Wasser gewaschen und destilliert wird. Sdp. 248°.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit von gewürzhaftem Geruch.

Protocatechualdehyd,



3,4-Dioxybenzaldehyd.

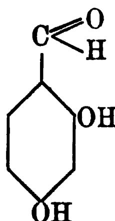
Man erhitzt nach Tiemann und Koppe[3]) 10 Gewichtsteile Brenzkatechin in 600 Teilen 16proz. Natronlauge mit ca. 100 Gewichtsteilen Chloroform 5—6 Stunden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben. Dann säuert man mit Salzsäure an, lässt erkalten, filtriert vom ausgeschiedenen schwarzen Harz ab, schüttelt mit Aether aus und behandelt die ätherische Lösung in üblicher Weise mit Natriumbisulfit. Der aus der Lösung der Bisulfitverbindung mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Aldehyd kann durch Ausschütteln mit Aether isoliert und durch Umkristallisieren des Rückstandes der ätherischen Lösung aus siedendem Toluol leicht rein erhalten werden.

Eigenschaften: Flache, glänzende Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. 150°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, sehr schwer in kaltem, etwas leichter in siedendem Toluol.

---

[1]) Ber. **10** (1877) 63.
[2]) Ber. **9** (1876) 824.
[3]) Ber. **14** (1881) 2015.

Resorzylaldehyd,



2,4-Dioxybenzaldehyd.

Nach Gattermann und Köbner[1]) wird in eine Lösung von 10 g Resorzin in 30 g absolutem Aether, die mit 5 ccm wasserfreier Blausäure versetzt ist und sich in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kölbchen befindet, ohne äussere Kühlung so lange gasförmige Salzsäure eingeleitet, bis diese aus der oberen Kühleröffnung unabsorbiert entweicht, wobei sich das salzsaure Aldimid zum Teil als zähe Masse, zum Teil in kristallinischer Form an den Wandungen des Gefässes fest absetzt. Nach einigem Stehen (bei grösseren Mengen nach 1 Stunde) giesst man den klaren Aether vom Niederschlag ab, wäscht letzteren mit etwas neuem Aether nach und übergiesst das Reaktionsprodukt mit etwa 40 g kochendem Wasser, wobei vollkommene Lösung eintritt. Lässt man die hellgelbe Flüssigkeit erkalten, so scheidet sich der Resorzylaldehyd in fast quantitativer Ausbeute in farblosen Kristallen ab.

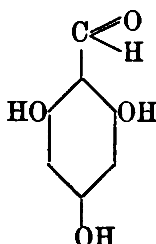
Bei der Darstellung grösserer Mengen von Aldehyd verfährt man zweckmässiger derart, dass man das abgeschiedene salzsaure Aldimid in kaltem Wasser löst und dann einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Sollte hierbei nicht eine hellgelbe, sondern eine intensiv rot gefärbte Flüssigkeit entstehen, so beruht dies darauf, dass nicht alles Resorzin in Reaktion getreten ist und dieses sich mit dem Aldehyd zu einem Farbstoff kondensiert hat. Diesen Uebelstand kann man durch längeres Stehenlassen des ersten Reaktionsgemisches vermeiden.

Eigenschaften: Farblose Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. 134—135°. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser.

---

[1]) Ber. **32** (1899) 278.

Phlorogluzylaldehyd,

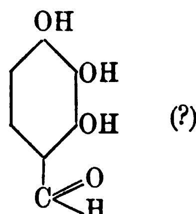


2,4,6-Trioxybenzaldehyd.

Nach Gattermann und Köbner [1]) wird eine Lösung von 2 g bei 100° getrocknetem reinem Phlorogluzin in 15 g absolutem Aether mit 2 g wasserfreier Blausäure versetzt und ohne Kühlung mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt, wobei sich sehr bald das salzsaure Aldimid in kristallinischer Form abscheidet. Man giesst nach kurzem Stehen den Aether ab, versetzt das Chlorhydrat mit 40 g Wasser und etwas verdünnter Schwefelsäure und erhitzt die Mischung etwa $^1/_4$ Stunde bis fast zum Sieden. Erst unter diesen Umständen findet eine Spaltung des Aldimides statt, worauf sich beim Abkühlen der Aldehyd in derben, schwach gelbrot gefärbten, langen Nadeln abscheidet. Zur weiteren Reinigung wird die Substanz aus Wasser unter Zusatz von etwas schwefliger Säure umkristallisiert.

Eigenschaften: Kristallisiert aus Wasser in farblosen Nadeln, welche 2 Mol. Wasser enthalten. Beim Trocknen (105°) wird das Wasser abgegeben. Färbt sich bei höherem Erhitzen stark dunkel, ohne einen erkennbaren Schmelzpunkt zu zeigen. Erteilt der Haut eine intensiv gelbrote Färbung, welche sehr lange anhaftet.

1,2,3(?)-Trioxybenzaldehyd,



Nach Gattermann und Köbner [2]) wird eine Lösung von 10 g Pyrogallol in 30 g absolutem Aether mit 10 g wasserfreier Blausäure und 2 g wasserfreiem, fein gepulvertem Chlorzink versetzt und ohne Kühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt, wobei sich das salzsaure Aldimid

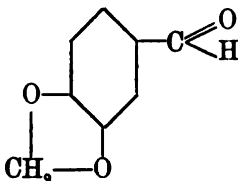
[1]) Ber. **32** (1899) 280.
[2]) Ber. **32** (1899) 281.

ausscheidet. Nachdem der Aether abgegossen, wird in 40 g kochendem Wasser gelöst und die Lösung so lange zum beginnenden Sieden erhitzt, bis eine Probe mit Natriumazetat keinen gelben Niederschlag (freies Imid) mehr gibt. Lässt man die Lösung jetzt abkühlen, so scheidet sich nach längerem Stehen der Aldehyd in Form langer glänzender Nadeln ab.

Ausbeute 50% der Theorie.

Eigenschaften: Farblose Nadeln vom Schmp. 157—158°. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Piperonal,



Protocatechualdehydmethylenäther; Heliotropin.

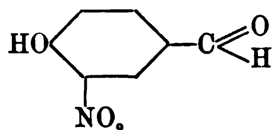
Man löst nach Fittig und Mielch[1]) 1 Teil piperinsaures Kalium in 40 Teilen heissem Wasser und fügt unter beständigem Umrühren in langsamem Strom eine Lösung von 2 Teilen Permanganat in 40 Teilen Wasser zu. Der entstehende schwarzbraune Brei lässt sich wegen des unvermeidlichen Stossens und Ueberschäumens weder aus Glasgefässen noch aus einer kupfernen Blase destillieren. Man bringt ihn deshalb heiss auf ein Koliertuch und wäscht den Rückstand mit dem vier- bis fünffachen Volumen siedenden Wassers aus. Die gesamte Flüssigkeit wird dann destilliert. Die ersten Destillate sind sehr reich an Piperonal. Sie gehen milchig über und scheiden häufig schon im Kühler Kristalle ab. Man lässt das in verschiedenen Portionen aufgefangene Destillat 24 Stunden an einem kühlen Ort stehen und filtriert die abgeschiedenen grossen Kristalle ab, die reines Piperonal darstellen. Die Mutterlaugen davon werden wiederholt mit Aether durchgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterlässt bei der Destillation im Wasserbad von 40—50° eine noch ansehnliche Menge von anfangs flüssigem, aber sehr bald kristallinisch erstarrendem Piperonal.

Eigenschaften: Sehr lange, dünne, stark glänzende Kristalle vom Schmp. 37°. Sdp. 263°. Riecht den Blüten des Heliotrops täuschend ähnlich. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem. Leicht löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heissem und in Aether.

---

[1]) Ann. **152** (1869) 37.

4-Oxy-3-nitrobenzaldehyd,

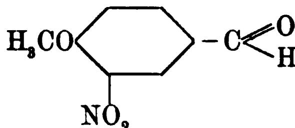


Nach H. Erdmann[1]) werden 100 g p-Chlor-m-nitrobenzaldehyd mit 200 g Kaliumazetat fein zerrieben und im Oelbad auf etwa 150° erhitzt. Sobald die Schmelze sich verflüssigt, nimmt man sie aus dem Oelbad. Die Reaktion vollendet sich dann ohne äussere Wärmezufuhr. Die erkaltete Schmelze wird in heissem Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert, wobei der Aldehyd ausfällt.

Zur Reinigung kann man das Produkt in die in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Natriumverbindung überführen.

Eigenschaften: Lange gelbliche Nadeln vom Schmp. 142°. Leicht löslich in Alkohol und in heissem Wasser, wenig löslich in Aether, Chloroform und Benzol.

4-Methoxy-3-nitrobenzaldehyd,



Nach H. Erdmann[2]) werden 100 g p-Chlor-m-nitrobenzaldehyd in Methylalkohol gelöst und mit einer Lösung von 30 g Aetzkali in etwa 200 ccm Methylalkohol im Wasserbade gekocht. Nachdem die Abscheidung des Chlorkaliums vollendet und neutrale Reaktion eingetreten ist, wird der überschüssige Methylalkohol abdestilliert und der Rückstand mit Wasser versetzt. Derselbe erstarrt dann bald zu einem Brei von Kristallnadeln, welche durch Ueberführen in die leicht lösliche Natriumbisulfitverbindung, Filtrieren und Abscheiden mittels verdünnter Schwefelsäure in ganz reinem Zustand erhalten werden.

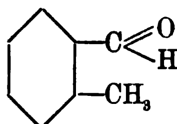
Eigenschaften: Konzentrisch gruppierte weisse Nadeln (aus Chloroform auf Zusatz von Ligroin) vom Schmp. 85°.

---

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

[2]) D. R.-P. 60077. Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

o-Toluylaldehyd,



Nach Gattermann und Maffezzoli[1]) wird o-Toluylaldehyd in folgender Weise erhalten:

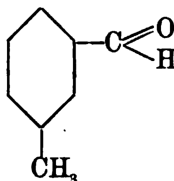
Zu einer Mischung von 22 g reinstem Ameisensäureäthylester mit 50 g absolutem Aether, die durch ein Gemisch von fester Kohlensäure und Aether auf — 50° abgekühlt wird, lässt man unter gutem Umrühren schnell eine ebenfalls gut gekühlte ätherische Lösung von o-Toluylmagnesiumbromid fliessen, die man sich aus 17,1 g o-Bromtoluol, 2,4 g Magnesium und 40 g Aether dargestellt hat. Man säuert darauf das Reaktionsgemisch sofort mit einem nicht zu grossen Ueberschuss von konzentrierter Salzsäure, die mit einem gleichen Volumen Eis versetzt ist, an, destilliert den Aether ab und leitet in den Rückstand so lange Wasserdampf ein, bis kein Aldehyd mehr übergeht. Das Destillat wird sodann mit wässeriger Bisulfitlösung geschüttelt, worauf vom ungelöst gebliebenen Oel durch ein feuchtes Filter abfiltriert, mit Natriumkarbonat alkalisch gemacht und der Aldehyd wiederum mit Wasserdampf übergetrieben wird.

Ausbeute 5,4 g reiner Aldehyd (45% der Theorie).

Bei Kühlung mit Kochsalz und Eis an Stelle der festen Kohlensäure ist die Ausbeute schlechter.

Eigenschaften: Flüssigkeit vom Sdp. 200°.

m-Toluylaldehyd,



Nach Bornemann[2]) verfährt man in folgender Weise:

In einem Kolben von 2 Liter Inhalt werden 40 ccm reines Metaxylol mit 185 ccm Schwefelkohlenstoff verdünnt. Hierzu gibt man in Portionen von 10—15 g eine Lösung von 100 g Chromylchlorid in 525 ccm Schwefelkohlenstoff. Nach einiger Zeit verschwindet die rote Farbe des Chromylchlorides und es lagert sich allmählich am Boden des Gefässes ein schoko-

[1]) Ber. 36 (1903) 4153.

[2]) Ber. 17 (1884) 1464.

ladenbrauner, kristallinischer Niederschlag, die Doppelverbindung von Metaxylol und Chromylchlorid $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CH_3(CrO_2Cl_2)_2$ ab.

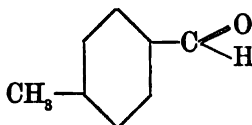
Es tritt dabei starke Erwärmung ein, die man, wenn nötig, durch Kühlung mit kaltem Wasser so mässigt, dass die Temperatur 47° nicht überschreitet. Es ist im Anfange der Reaktion durchaus notwendig, nicht eher eine neue Portion der Chromylchloridlösung hinzuzubringen, als bis die rote Farbe der Flüssigkeit einer schokoladenbraunen Nuancierung gewichen und die Temperatur hinlänglich gesunken ist. Anderenfalls können unliebsame Explosionen unter Herausschleudern der Flüssigkeit eintreten. Gegen Ende der Reaktion kann man, infolge der stärker werdenden Verdünnung der Lösung, etwas grössere Mengen der Chromylchloridlösung in Anwendung bringen. Nach Verlauf von 7 Stunden kann die letzte Portion hinzugegossen werden. Nachdem sich der Niederschlag vollkommen abgesetzt hat, was in etwa 12 Stunden geschieht, wird derselbe von der nun fast farblos gewordenen Flüssigkeit über Glaswolle abgesaugt und mit Schwefelkohlenstoff sorgfältig gewaschen. Der Niederschlag ballt sich dabei zu einem Kuchen zusammen, enthält aber noch eine beträchtliche Menge von Schwefelkohlenstoff. Um diesen auszutreiben, bringt man die Masse rasch in einen ganz trockenen Kolben, setzt einen gut schliessenden, mit Ableitungsrohr versehenen Korkstopfen auf, verbindet das Ableitungsrohr mit einer kräftig wirkenden Saugpumpe und erwärmt den Kolben unter häufigem Umschwenken auf dem Wasserbade. Nach etwa 45 Minuten ist die Operation beendigt. Man erhält so ca. 134 g der Doppelverbindung, welche in völlig trockenem Zustande pulverig, von hellbrauner Farbe und äusserst hygroskopisch ist.

Zur Abscheidung des Aldehyds aus der Chromylchloridverbindung trägt man das trockene Pulver in kleinen Portionen in kalte wässerige schweflige Säure ein. Wenn dabei der Geruch nach schwefliger Säure verschwindet, leitet man noch Schwefligsäuregas ein oder setzt etwas Bisulfitlösung und verdünnte Schwefelsäure zu. Der Aldehyd scheidet sich ölig ab; man treibt ihn mit Wasserdampf über, nimmt mit möglichst wenig Aether auf und schüttelt mit einer konzentrierten Natriumbisulfitlösung kräftig und anhaltend durch. Nach ungefähr 5 Minuten ist die Flüssigkeit mit einer gelblich gefärbten Kristallmasse erfüllt. Man setzt nun eine grössere Menge Aether und genügend viel starken Alkohol hinzu, um das in dem Kristallbrei befindliche Wasser zu binden und den noch gelösten Teil der Bisulfitverbindung auszufällen. Diese scheidet sich in deutlichen Kristallblättchen ab, welche durch Waschen mit Aether ohne Verlust rein zu erhalten sind. Durch Zersetzen mit einer verdünnten Lösung von Natriumkarbonat und Abdestillieren im Dampfstrom wird daraus der Metatoluylaldehyd als ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel erhalten.

Die Ausbeute an Toluylaldehyd beträgt nach Bornemann etwa 80—90% vom angewandten Xylol, während Döring[1]) nur 46% erhalten hat.

Eigenschaften: Farbloses, stark lichtbrechendes Oel vom Sdp. 198—199°. Riecht stehend nach bitteren Mandeln. Verwandelt sich an der Luft (besonders im Sonnenlicht) rasch in m-Toluylsäure.

p-Toluylaldehyd,



Nach Gattermann-Koch[2]) stellt man p-Toluylaldehyd aus Toluol und Kohlenoxyd auf folgende Weise dar:

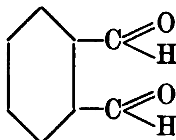
30 g frisch destilliertes Toluol werden in einem weithalsigen Gefäss (zweckmässig wendet man eine Fleischextraktbüchse an) unter Kühlung mit Wasser nicht zu schnell mit 45 g fein pulverisiertem, frisch dargestelltem Aluminiumchlorid und 5 g reinem Kupferchlorür versetzt. Man verschliesst dann das Gefäss durch einen dreifach durchbohrten Kork, durch dessen mittlere Bohrung ein Rührer geht, während die beiden anderen Bohrungen Ein- und Ableitungsrohr führen. Man taucht nun das Gefäss in eine Kasserole mit Wasser von 20° und leitet unter Rühren einen nicht zu lebhaften Strom von Kohlenoxyd und Salzsäure durch ein Gabelrohr ein. Das Kohlenoxyd leitet man durch eine mit Kalilauge (1:1) und eine mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflasche. Die Salzsäure wird einem mit geschmolzenem Salmiak und konzentrierter Schwefelsäure beschickten Kippschen Apparat entnommen und durch eine mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflasche geleitet. Der Kohlenoxydstrom soll doppelt so rasch sein als der Salzsäurestrom. Das entweichende Gas leitet man direkt in den Abzug. Nachdem im Laufe von 1 Stunde etwa 1—2 Liter Kohlenoxyd durch den Apparat geleitet sind, steigert man die Temperatur auf 25—30° und leitet weitere 8 bis 9 Liter im Verlauf von 4—5 Stunden hindurch. Sollte das Reaktionsgemisch schon vor Ablauf dieser Zeit so dickflüssig geworden sein, dass der Rührer nicht mehr läuft, so kann man die Reaktion unterbrechen. Man giesst alsdann das zähflüssige Reaktionsprodukt in einem geräumigen Kolben auf zerkleinertes Eis und destilliert den entstandenen Aldehyd sowie etwas unangegriffenes Toluol mit Wasserdämpfen über. Das Destillat — Oel und wässerige Flüssigkeit — wird dann längere Zeit mit

[1]) Inaug.-Dissertation, Kiel 1894.

[2]) Ber. **30** (1897) 1622; Ann. **347** (1906) 347.

Natriumbisulfitlösung geschüttelt und das ungelöst gebliebene Toluol im Scheidetrichter abgetrennt. Die filtrierte wässerige Lösung wird dann so lange mit entwässerter Soda versetzt, bis sie deutlich alkalisch reagiert. worauf man den reinen Aldehyd wieder mit Wasserdampf übertreibt. Man nimmt ihn schliesslich in Aether auf und gewinnt so nach dem Verdampfen des letzteren 20—22 g reinen Toluylaldehyd, der bei 204 ° siedet.

Phthalaldehyd,



Phthalaldehyd lässt sich zweckmässig darstellen aus o-Xylol über das o-Phthalaldehydtetraazetat nach Thiele und Winter[1]).

Ein Gemisch von 5 g o-Xylol, 100 g Essigsäureanhydrid, 30 g Eisessig und 15 g konzentrierter Schwefelsäure wird unter heftigem Rühren mit der Turbine allmählich mit 15 g Chromsäure versetzt und das Reaktionsgemisch noch 6—8 Stunden gerührt. Während der ganzen Operation soll die Temperatur zwischen 5 ° und 12 ° gehalten werden. Nach Ablauf der angegebenen Zeit giesst man auf Eis, wobei der grösste Teil des Tetraazetats (1,5 g) kristallinisch erstarrt. Eine kleine Menge ist noch durch Ausäthern zu gewinnen. (Schmp. 132—133 °.)

Zur Ueberführung in den freien o-Phthalaldehyd werden 4 g Tetraazetat mit 5proz. Schwefelsäure im Dampfstrom destilliert, bis das Destillat mit etwas Ammoniak und dann mit überschüssiger Essigsäure versetzt, nur noch eine ganz schwache Blaufärbung zeigt, wobei man nur sehr vorsichtig mit der Flamme erhitzen darf.

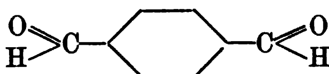
Das ganz schwach gelbliche Destillat, welches keine Kristalle absetzen soll (andernfalls ist Terephthalaldehyd vorhanden) wird mit Natriumsulfat gesättigt und mit Essigester ausgeschüttelt, bis die wässerige Flüssigkeit die obige Reaktion nur noch sehr schwach gibt.

Der über Natriumsulfat getrocknete Essigester wird abdestilliert und zuletzt im Vakuum verdampft. Den zurückbleibenden Phthalaldehyd löst man in einem Gemisch von Ligroin und Petroläther auf und destilliert das Lösungsmittel vorsichtig auf dem Wasserbade ab. Plötzlich trübt sich die Flüssigkeit und erfüllt sich mit feinen Nadeln des Phthalaldehyds.

Eigenschaften: Gelbliche, schwach wie Benzaldehyd riechende Kristalle vom Schmp. 55—56 °.

[1]) Ann. **311** (1900) 360.

Terephthalaldehyd,



Terephthalaldehyd wird am einfachsten dargestellt durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Paraxylylenbromid.

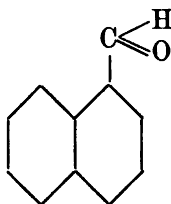
Man leitet nach König [1]) in trockenes p-Xylol, das man in einer Retorte mit Rückflusskühler zuerst auf 140°, später auf 170° und schliesslich auf 200° erhitzt, die 5—6fache Menge von über Schwefelsäure getrocknetem Brom. Das Reaktionsprodukt erstarrt beim Abkühlen zu einem Brei von Nadeln, der von einer geringen Menge eines Oels durchtränkt ist. Man entfernt letzteres durch Abpressen, wäscht die zurückbleibende Kristallmasse mit wenig Chloroform und kristallisiert schliesslich aus letzterem Lösungsmittel um. Man erhält so das Xylylenbromid, $Br_2HC \cdot C_6H_4 \cdot CHBr_2$ in schönen, glänzenden Prismen vom Schmp. 169°.

Zur Ueberführung in den Terephthalaldehyd erhitzt man das fein gepulverte Bromid mit etwa der 3fachen Menge englischer Schwefelsäure (spez. Gew. 1,825) auf 120—130°, wobei eine stürmische Entwicklung von Bromwasserstoff und Brom auftritt. War die Menge des angewandten Bromids nicht sehr gross, so ist die Reaktion in wenigen Minuten beendet und alles in Lösung gegangen.

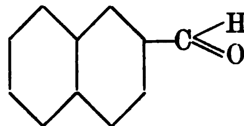
Beim darauffolgenden Ausgiessen des Reaktionsproduktes in Wasser scheidet sich der Aldehyd in feinen Nadeln aus, die schon nach 1 bis 2maligem Umkristallisieren aus Wasser völlig rein sind.

Eigenschaften: Farblose, glänzende, flache Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. 116°. Sublimiert schon unter 100° und siedet bei etwa 245—248° (unter 771 mm Druck) ohne Zersetzung.

1- und 2-Naphthaldehyd,



und



1- und 2-Naphthaldehyd werden zweckmässig nach der Sommeletschen [2]) Reaktion aus Brommethylnaphthalin dargestellt.

Zur Darstellung von 1-Naphthaldehyd verfährt man nach F. Mayer und A. Sieglitz [3]) so, dass man 44 g des nach W. Wislicenus [4]) zu

[1]) Monatsh. 9 (1888) 1153.
[2]) Compt. rend. 157 (1913) 852.
[3]) Ber. 55 (1922) 1846, 1857.
[4]) Ber. 49 (1916) 2822.

erhaltenden 1-[Brommethyl]-naphthalins mit 28 g Hexamethylentetramin und 800 ccm 60proz. Alkohol 6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wird mit 800 ccm Wasser verdünnt, der Alkohol abdestilliert und der Aldehyd in Aether aufgenommen und hierauf in seine Bisulfitverbindung übergeführt. Diese wird mit $^1/_3$ des Volumens Alkohol durchgerührt und gewaschen. Beim Zerlegen der Bisulfitverbindung mit verdünnter Sodalösung wird der Aldehyd frei, welcher in Aether aufgenommen, getrocknet und destilliert wird.

Ausbeute 21 g = 68%.

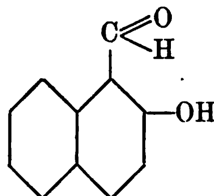
Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 150—152° bei 13 mm.

Sinngemäss entsteht aus 2-[Brommethyl]-naphthalin der 2-Naphthaldehyd, wenn man in 960 ccm Alkohol von 60% 12 Stunden erhitzt.

Ausbeute 70—80%.

Eigenschaften: Farblose Blättchen vom Schmp. 61° und Sdp. 155—160° bei 13 mm. Verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen. In siedendem Wasser ist er etwas, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich.

2-Oxy-1-naphthaldehyd,



β-Naphtholaldehyd.

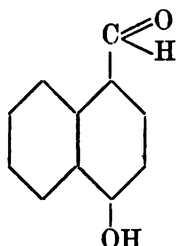
Die Darstellung des β-Naphtholaldehyds geschieht nach Gattermann und Horlacher[1]) unter Anwendung von β-Naphthol ganz analog derjenigen von α-Naphtholaldehyd. Auch hier scheidet sich beim Einleiten von Salzsäure eine reichliche Menge eines gelben Niederschlages ab, aus dem das reine salzsaure Aldimid wie bei der α-Verbindung erhalten wird. (Farblose oder gelbliche Blättchen.) Kocht man dieses mit Wasser auf, so scheidet sich der rohe Aldehyd in Form eines Oeles aus, welches beim Abkühlen sehr leicht kristallinisch erstarrt. Zur Reinigung kristallisiert man ihn aus verdünntem Alkohol um.

Die Ausbeute ist sehr gut.

Eigenschaften: Derbe, etwas gelblich gefärbte Nadeln vom Schmp. 81°.

[1]) Ber. **32** (1899) 285.

4-Oxy-1-naphthaldehyd,



α-Naphtholaldehyd.

Man verfährt nach Gattermann und Horlacher[1]) folgendermassen:

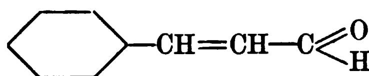
15 g α-Naphthol werden in 30 g absolutem Aether gelöst, mit 10 ccm wasserfreier Blausäure und 15 g wasserfreiem, feingepulvertem Chlorzink versetzt und ohne Kühlung mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Nach halbstündigem Einleiten von Salzsäure beginnt sich am Boden des Gefässes ein schweres Oel abzuscheiden, welches nach und nach zunimmt und schliesslich in einen gelblichen kristallinischen Niederschlag übergeht. Nach $2^1/_2$stündigem Einleiten der Salzsäure ist die Reaktion beendet. Das Reaktionsprodukt stellt das salzsaure Aldimid des Oxynaphthaldehydes dar. Man giesst den Aether ab und wäscht den gelblichen Niederschlag gut mit Aether nach. Das so erhaltene Rohprodukt wird zur Umsetzung in den Aldehyd einige Zeit mit Wasser gekocht.

Zur Reinigung wird der Aldehyd aus verdünntem Alkohol umkristallisiert.

Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Eigenschaften: Gelbliche Nadeln vom Schmp. 181°. Löslich in Alkohol und Aether.

Zimtaldehyd,



Nach Peine[2]) werden 100 g Benzaldehyd mit 200 g Azetaldehyd, 9 Liter Wasser und 100 ccm 10proz. kohlensäurefreier Natronlauge gemischt. Das Ganze lässt man in einem verschlossenen Ballon bei ca. 30° unter öfterem Umschütteln 8—10 Tage stehen. Hierauf schüttelt man mit Aether aus, destilliert den Aether ab und fraktioniert den Rückstand

---

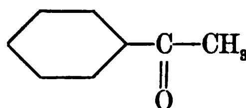
[1]) Ber. 32 (1899) 284.

[2]) Ber. 17 (1884) 2117.

im Vakuum. Bei ca. 130° geht unter 30—40 mm Druck nahezu reiner Zimtaldehyd über.

Eigenschaften: Hellgelbes Oel, das unter 20 mm Druck bei 128—130° siedet. Destilliert unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt. Spez. Gew. 1,0497 bei 20°.

Azetophenon,

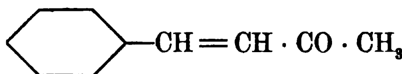


Methylphenylketon.

Man übergiesst 200 g sublimiertes Aluminiumchlorid [1]) mit 160 g Schwefelkohlenstoff und lässt im Laufe von 5 Stunden 130 g Azetylchlorid und darauf in der gleichen Zeit 150 g Benzol zutropfen. Nach 24stündigem Stehen zersetzt man das Reaktionsgemisch mit Wasser und destilliert das abgeschiedene Keton.

Eigenschaften: Farblose, blätterige Kristalle von charakteristischem Geruch. Schmp. 20,5°, Sdp. 202° (Thermometer in Dampf). Mischbar mit den meisten organischen Lösungsmitteln.

Benzalazeton,



Benzylidenazeton.

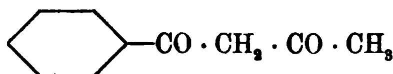
Man löst nach Vorländer [2]) 100 g Benzaldehyd in einer Mischung von 150 g Azeton und 100 ccm Wasser. Hierzu fügt man unter Kühlung 50 ccm 10proz. Natronlauge, schüttelt häufig durch und lässt die Mischung bei Zimmertemperatur stehen. Nach 2—3 Tagen hat sich das Kondensationsprodukt als Oel abgeschieden. Man säuert mit Essigsäure an und destilliert das überschüssige Azeton ab. Das Oel wird dann mit Aether aufgenommen und die erhaltene Lösung mit Chlorkalzium getrocknet, worauf man im Vakuum destilliert. Unter 25 mm Druck destilliert das Benzalazeton zwischen 151 und 153° über; das Destillat erstarrt bald zu einer farblosen kristallinischen Masse.

Eigenschaften: Stark glänzende, dicke quadratische Tafeln von angenehmem Geruch, welche bei 41—42° schmelzen. Die Substanz siedet unter Atmosphärendruck ohne merkliche Zersetzung bei 260 bis

[1]) Enzyklopädie Ullmann **1**, 113.
[2]) Ann. **294** (1897) 275 Anm.

262 °, unter 25 mm Druck bei 151—153 °. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, schwer in Petroläther und Wasser. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit dunkelorangeroter Färbung. Auf empfindlichen Stellen der Haut bewirkt die Subtsanz ein unangenehmes Brennen und Jucken.

Benzoylazeton,



Für die Darstellung von Benzoylazeton gibt Claisen[1]) folgende Vorschrift:

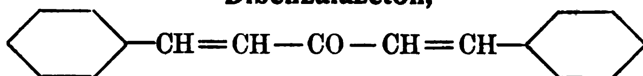
Man presst in 300 ccm absolut trockenem Aether 10 g Natrium als Draht und fügt eine Mischung von 88 g Essigester (käuflichen reinem) und 48 g Azetophenon in einer Portion hinzu. Man setzt nun sofort einen wirksamen Rückflusskühler auf, da sich nach 5—10 Minuten eine lebhafte Reaktion einstellt, die den Aether zum Sieden bringt. Die Reaktion dauert ungefähr 1 Stunde und wird dann durch $^3/_4$stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene Salz scharf abgesaugt und die anhaftende Mutterlauge dadurch verdrängt, dass man den Trichterinhalt noch 2—3mal mit ca. 70 ccm Aether durchrührt. (Der abgesaugte Aether gibt beim Schütteln mit einer kleinen Menge Wasser noch etwas Salzniederschlag.) Das nun ziemlich weisse Salz lässt man an der Luft auf Tontellern trocknen, löst es in $^1/_2$ Liter Wasser, filtriert, wenn nötig, und fällt die durch Zugabe einiger Eisstückchen abgekühlte Lösung mit Essigsäure. Das gleich erstarrende Diketon wird abgesaugt, mit etwas Wasser gewaschen und muss, da es hartnäckig Wasser zurückhält, mehrere Tage über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet werden. Man überzeuge sich von der völligen Trockenheit durch Erwärmen einer Probe im Reagierzylinder, wobei klares Schmelzen eintreten muss. Die Menge kommt der des angewandten Azetophenons ziemlich gleich.

Eigenschaften: Kleine farblose Prismen vom Schmp. 60—61 °. Destilliert fast unzersetzt bei 262—264 °. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und in Aether. Auch in kalter Natronlauge leicht löslich, schwerer in Sodalösung, unlöslich in Natriumbikarbonat. Spaltet sich beim Erwärmen mit Natronlauge unter Bildung von Azetophenon, welches sich in Oeltropfen abscheidet. Flüchtig mit Wasserdämpfen.

---

[1]) Ann. **291** (1896) 51.

Dibenzalazeton,



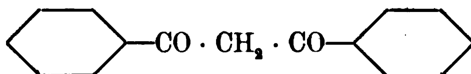
Dibenzylidenazeton.

Dibenzalazeton wird am einfachsten nach folgender Vorschrift von Claisen und Claparède[1]) erhalten:

Man kühlt in einer guten Kältemischung ein Gemenge von 20 Teilen Benzaldehyd, 6 Teilen Azeton und 40 Teilen Eisessig und lässt 30 Teile konzentrierte Schwefelsäure zutropfen. Das Ganze lässt man dann 6 bis 8 Stunden in Eiswasser stehen. Giesst man nun die tiefdunkelrote Mischung in Eiswasser, so scheidet sich eine anfangs rotbraune, nach dem Waschen mit Natronlauge gelbliche feste Masse ab, die nach einmaligem Umkristallisieren aus siedendem Aether reines Dibenzylidenazeton liefert.

Eigenschaften: Hellgelbe tafelförmige monokline Kristalle vom Schmp. 112—112,5°. Zersetzt sich grösstenteils bei der Destillation. Leicht löslich in Chloroform, viel schwerer in Aether und noch schwerer in Alkohol. Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tief orangeroter Farbe.

Dibenzoylmethan,



Für die Darstellung von Dibenzoylmethan gibt Claisen[2]) folgende Vorschrift:

In einen geräumigen Kolben bringt man 100 g Benzoesäureäthylester (das $2^1/_2$fache der berechneten Menge), presst dazu 6 g Natriumdraht und fügt allmählich (in $^1/_4$ Stunde) 30 g Azetophenon. Bald tritt ziemliche Erwärmung ein, die man, wenn sie zu stark wird, durch gelegentliches Eintauchen in Wasser etwas mässigt, aber nicht völlig unterdrückt. Die bräunliche, gelatinöse Masse, wie sie sich nach einigen Stunden gebildet hat, lässt man 2 Tage im gut verschlossenen Kolben stehen und schüttelt sie dann mit 200 ccm Eiswasser und 300 ccm Ligroin (Sdp. 70 bis 100°) energisch durch. Sie zerteilt sich dabei und wird teilweise vom Ligroin und teilweise vom Wasser, von letzterem mit bräunlichgelber Farbe, gelöst. An der Grenze der beiden Schichten sammelt sich viel feste, bröcklige Substanz — wohl das Natriumsalz des Diketons — an. Nach dem Uebergiessen des Ganzen in einen Scheidetrichter lässt man die wässerige Lösung ab, wobei man die bröcklichen Partikel im Trichter zurückbehält. Die wässerige Lösung, wenn sie noch stark öltrüb sein

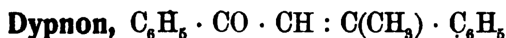
[1]) Ber. **14** (1881) 2460.
[2]) Ann. **291** (1896) 52.

sollte, filtriert man möglichst rasch durch befeuchtete Faltenfilter, kühlt sie dann mit Eisstücken gut ab, versetzt mit Essigsäure bis zur beginnenden Abscheidung und vollendet die Fällung durch Einleiten von Kohlensäure.

Das im Scheidetrichter Verbliebene (Ligroin und feste Substanz) wird noch 3—4mal mit je 200 ccm Wasser durchgeschüttelt, wobei die festen Brocken sich allmählich lösen und in den letzten Resten zu einer Milch zergehen. Sobald letzteres eintritt, fügt man dem Wasser etwas 5proz. Kalilauge zu, bis die Trübung sich grösstenteils gelöst hat. Von da ab setzt man die Ausschüttelungen mit 200 ccm Wasser und 50 ccm Kalilauge, und schliesslich mit 200 ccm der Kalilauge allein fort. Von Zeit zu Zeit prüft man durch Ansäuern einer Probe, ob noch Dibenzoylmethan in das Alkali geht. Aus allen diesen Auszügen muss das Dibenzoylmethan möglichst bald gefällt werden, da sonst durch Spaltung Azetophenon entsteht, das sich dem ausfallenden Diketon beimischt und dessen Erstarren verhindert. Das Verfahren ist zwar etwas mühsam, aber die Ausbeute ist befriedigend und beträgt 80—90% vom angewandten Azetophenon.

Zur völligen Reinigung kristallisiert man die im Vakuum getrocknete Substanz aus möglichst wenig heissem Methylalkohol um und erhält sie so in kleinen, kurzen Prismen, die gewöhnlich schwach rötlich gefärbt sind.

Eigenschaften: Prismen vom Schmp. 77,5—78°. Siedet unter 18 mm Druck bei 219—221° unzersetzt. 100 Teile Alkohol lösen bei 19,5° 8,65 Teile.



Dypnon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : C(CH_3) \cdot C_6H_5$

Methyl-Benzalazetophenon.

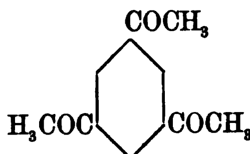
Man löst nach Kohler[1]) 100 g Azetophenon in der gleichen Menge Eisessig und sättigt die Lösung unter Kühlung mittels Wasser mit Chlorwasserstoff. Nach 24 Stunden erhitzt man die Mischung 2 Stunden lang unter vermindertem Druck auf dem Wasserbade und fraktioniert dann das Produkt im Vakuum. Ausbeute 62 g reines Keton. Der Rückstand besteht hauptsächlich aus Triphenylbenzol.

Eigenschaften: Dickflüssiges Oel, das unter 22 mm Druck bei 225° siedet. Beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck zersetzt es sich teilweise.

---

[1]) Am. Chem. J. 31 (1904) 658.

Triazetylbenzol,



Triazetylbenzol wird in einfacher Weise durch Behandeln der Natriumverbindung des Oxymethylenazetons, $CH_3 \cdot CO \cdot CHNa \cdot CHO$, mit Eisessig erhalten.

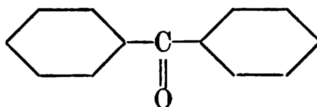
Man verfährt nach Claisen und Stylos[1]) folgendermassen:

In einem Kolben übergiesst man 68 g fein gepulvertes, alkoholfreies Natriumäthylat mit 500 ccm niedrigsiedendem Petroläther, kühlt in einer Kältemischung gut ab und fügt unter stetem Umschütteln ein Gemisch von 58 g Azeton und 74 g Ameisensäureester hinzu. Die Mischung erstarrt bald zu einem halbfesten Brei von Natriumazetessigaldehyd. Nach 12stündigem Stehen wird die entstandene halbfeste weisse Masse mit möglichst wenig Eiswasser behandelt, so dass eine sehr konzentrierte Lösung von Natriumazetessigaldehyd entsteht. Das Salz löst sich auf und man erhält zwei klare Schichten, deren obere ätherische von der unteren wässerigen getrennt wird.

Zu der so gewonnenen wässerigen Lösung fügt man 60 ccm Eisessig und lässt einige Stunden stehen. Man erhält einen von rötlicher Mutterlauge durchtränkten Kristallbrei, den man nach dem Absaugen mit Wasser und schliesslich mit Alkohol auswäscht. Zur Reinigung kristallisiert man aus siedendem Wasser um.

Eigenschaften: Weisse Nädelchen vom Schmp. 162—163°. Wenig löslich in Wasser, Alkohol und Aether, leicht löslich in Eisessig.

Benzophenon,



Die Darstellung von Benzophenon geschieht am besten nach der folgenden Vorschrift von Norris, Thomas und Brown[2]):

Zu einem Gemisch von 240 g Benzol, 240 g Benzoylchlorid und 400 ccm Schwefelkohlenstoff, das sich in einem mit Rückflusskühler versehenen Rundkolben befindet, fügt man 290 g wasserfreies Aluminiumchlorid auf einmal hinzu, ohne dasselbe vorher zu pulvern. Nachdem

[1]) Ber. **21** (1888) 1144.

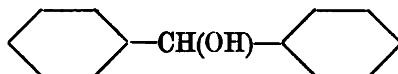
[2]) Ber. **43** (1910) 2959; s. auch Ann. Chim. Phys. (6) **1** (1884) 518.

das Gemisch über Nacht gestanden hat, erhitzt man es am andern Tag noch 2—3 Stunden, bzw. so lange auf dem Wasserbade, bis einige Tropfen der Lösung beim Behandeln mit Wasser nicht mehr den Geruch des Benzoylchlorids erkennen lassen. Dann giesst man das Ganze in Wasser ein, dem man etwas Salzsäure zugemischt hat. Die Schwefelkohlenstoffschicht wird abgehoben, filtriert und das Lösungsmittel auf dem Wasserbade grösstenteils abgedampft. Fügt man hienach zu der hinterbleibenden konzentrierten Lösung Alkohol, so scheidet sich das Keton nach dem Abkühlen und Einengen in Kristallen vom Schmp. 47—48° und in einer Menge von 96—98% der Theorie aus.

Die erhaltenen Kristalle sind noch rot gefärbt. Durch Destillation lässt sich daraus das Keton farblos und rein erhalten.

Eigenschaften: Grosse rhombische Prismen vom Schmp. 49°. Sdp. ca. 300° unter Atmosphärendruck, 170° bei 15 mm. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

Benzhydrol,



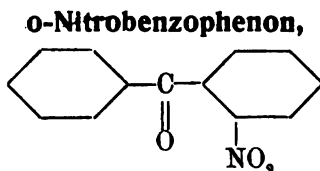
In einem Kölbchen von 500 ccm Inhalt, welches mit einem Tropftrichter und einem mit Chlorkalziumrohr verschlossenen Kühler versehen ist, bereitet man nach Grignard aus 4,8 g trockenem Magnesium, 80 ccm absolutem Aether und 31,4 g Brombenzol unter Zusatz eines Körnchens Jod eine Lösung von Phenylmagnesiumbromid. In diese lässt man nach J. Marshall [1]) durch den Trichter tropfenweise eine Lösung von 21,2 g frisch destilliertem Benzaldehyd in 30 ccm absolutem Aether unter Kühlung und Umschütteln einfliessen, wobei sich ein Niederschlag bildet. Man zersetzt diesen mit Eis und verdünnter Schwefelsäure, nimmt mit Aether auf und schüttelt diesen mehrfach mit Natriumbisulfitlösung und Wasser durch. Der mit geglühtem Natriumsulfat getrocknete Aether hinterlässt nach dem Abdestillieren das Karbinol, welches aus Ligroin umkristallisiert wird.

Ausbeute etwa 20 g.

Eigenschaften: Feine seidenglänzende farblose Nädelchen vom Schmp. 68°. Siedet unter 20 mm Druck bei 180°, unter 748 mm Druck bei 297—298°. 2000 Teile Wasser lösen bei 20° 1 Teil Benzhydrol. In Aether, Alkohol, Eisessig, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist es sehr leicht löslich.

[1]) C.-B. 1915, II, 273.

o-Nitrobenzophenon,



o-Nitrobenzophenon wird dargestellt durch Oxydation von rohem o-Nitrodiphenylmethan. Letzteres erhält man nach einem durch Tatschaloff[1]) modifizierten Verfahren von Geigy und Königs[2]) in folgender Weise:

Man löst 1 Teil o-Nitrobenzylchlorid in 25 Teilen Benzol, trägt 1 Teil in einer warmen Reibschale gepulvertes wasserfreies Aluminiumchlorid ein, lässt die Masse 24 Stunden lang unter zeitweiligem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen und erhitzt dann $^3/_4$ Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Die Lösung färbt sich tiefbraun und scheidet ein schwarzes Harz ab. Man schüttelt den ganzen Kolbeninhalt mit Wasser durch, hebt die Benzolschicht ab und destilliert das Benzol über. Dabei bleibt das o-Nitrodiphenylmethan als ein nicht unzersetzt destillierendes, dunkles, schweres Oel, zurück.

Das so erhaltene Rohprodukt muss sofort weiter verarbeitet werden. (Es ist zweckmässig, so zu arbeiten, dass zwischen Beginn der Erwärmung des obigen Kondensationsgemisches und dem Beginn der Oxydation nicht mehr als 3—4 Stunden liegen.) Zur Oxydation wird 1 Teil des rohen o-Nitrodiphenylmethans in ca. 2 Teilen Eisessig gelöst und dann innerhalb 5—6 Stunden mit 2 Teilen Chromsäure, in Essigsäure gelöst, versetzt, wobei die Flüssigkeit stets im Sieden gehalten wird. Hierauf lässt man erkalten und giesst das Reaktionsgemisch in viel kaltes Wasser. Es scheidet sich eine feste Masse aus, welche mit Wasser gewaschen, mit verdünnter Sodalösung durchgeknetet und dann getrocknet wird. Das erhaltene Rohprodukt wird aus Alkohol umkristallisiert. Die alkoholischen Mutterlaugen werden durch Abdampfen vom Alkohol befreit; sie hinterlassen eine ölige Masse, die hauptsächlich aus unverändertem o-Nitrodiphenylmethan besteht und noch einmal wie oben oxydiert wird.

Ausbeuten: 440 g o-Nitrobenzylchlorid liefern ca. 620 g rohes o-Nitrodiphenylmethan; dieses liefert 460 g rohes Nitrobenzophenon, aus dem an reinem Produkt als erste Kristallisation 260 g reines, als zweite Kristallisation 44 g fast reines o-Nitrobenzophenon und ca. 60 g Oel erhalten werden. Letzteres liefert bei nochmaliger Oxydation noch weitere 40 g reine Substanz. Das entspricht insgesamt ca. 62% der Theorie.

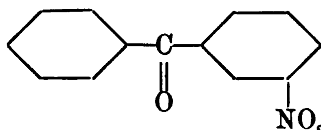
Eigenschaften: Farblose Kristalle vom Schmp. 105°. Ziemlich schwer löslich in absolutem Alkohol.

---

[1]) J. prakt. Chem. (2) **65** (1902) 308.

[2]) Ber. **18** (1885) 2402.

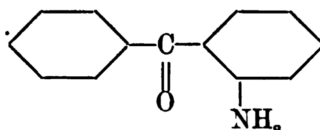
m-Nitrobenzophenon,



5 g m-Nitrobenzoylchlorid werden nach Geigy und Königs[1]) in 4—5 Teilen reinen Benzols gelöst und unter Erwärmen im Wasserbade am Rückflusskühler allmählich mit 10 Teilen gepulvertem wasserfreien Aluminiumchlorid versetzt. Nach Verlauf einer halben Stunde wird die Salzsäureentwicklung träge und zugleich färbt sich der Kolbeninhalt dunkelbraun. Man kocht noch etwa 10 Minuten, giesst dann unter Umschütteln und Abkühlen in Wasser und extrahiert mit Aether. Die ätherische Lösung wird zur Entfernung etwa gebildeter Nitrobenzoesäure mit Sodalösung und dann mit Wasser geschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Aethers und Benzols bleibt das m-Nitrobenzophenon in gelblichen, zu Büscheln vereinigten Nadeln zurück, welche nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 94—95 ° schmelzen.

Eigenschaften: Gelbliche Nadeln vom Schmp. 94—95 °.

o-Amidobenzophenon,

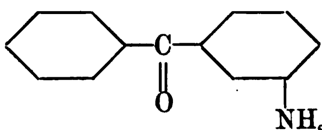


Nach Gabriel und Stelzner[2]) lässt sich o-Nitrobenzophenon leicht in folgender Weise reduzieren: Man trägt 20 g der Nitroverbindung in eine heisse Lösung von 70 g kristallisiertem Zinnchlorür in 100 ccm rauchender Salzsäure unter Umschwenken portionsweise ein, wobei der Körper unter lebhaftem Aufkochen der Flüssigkeit in Lösung geht. Die noch heisse Lösung erstarrt sehr bald zu einem gelblichen Kristallbrei, welcher aus dem Zinndoppelsalz des Amidoketons besteht. Man rührt ihn mit 60 ccm starker Salzsäure an, saugt ihn ab und wäscht ihn mit ca. 15proz. Salzsäure aus. Die heisse wässerige Lösung des Doppelsalzes gibt beim Zusatz von Kalilauge gelbe Oeltropfen, die bald erstarren (ca. 14 g); durch Umkristallisieren aus 96proz. Alkohol erhält man reines o-Amidobenzophenon.

Eigenschaften: Gelbe verfilzte Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. 87 °. Wenig löslich in Wasser, viel leichter in Alkohol und Aether.

[1]) Ber. **18** (1885) 2401.
[2]) Ber. **29** (1896) 1303.

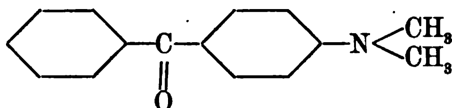
m-Amidobenzophenon,



Nach G e i g y und K ö n i g s[1]) wird m-Nitrobenzophenon in Alkohol gelöst und mit einer wässerigen salzsauren Lösung von Zinnchlorür gekocht, bis beim Verdünnen einer Probe mit Wasser kein Nitrokörper mehr ausgeschieden wird. Die Lösung wird nach dem Verjagen des Alkohols verdünnt, das beim Stehen sich ausscheidende, schön kristallisierte Zinndoppelsalz in Wasser gelöst und mit Natronlauge zersetzt. Man extrahiert mit Aether, entzieht demselben die Amidoverbindung durch verdünnte Salzsäure, fällt das Produkt mit Natronlauge aus und kristallisiert es aus viel heissem Wasser um.

E i g e n s c h a f t e n: Gelbe verfilzte Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. 87 °. Schwer löslich in Wasser, viel leichter in Alkohol und in Aether. Das Chlorhydrat schmilzt bei 187 °; es ist in verdünnter Salzsäure ziemlich schwer löslich und kristallisiert daraus in langen farblosen Nadeln. Durch Wasser wird es hydrolytisch zersetzt.

p-Dimethylamidobenzophenon,



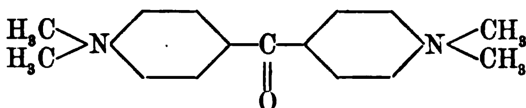
p-Benzoyldimethylanilin.

Nach D ö b n e r[2]) wird Malachitgrün durch mehrstündiges Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 180 ° glatt zerlegt in Dimethylanilin und Benzoyldimethylanilin. Zur Isolierung des letztgenannten Spaltungsproduktes wird die gelbbraune, salzsaure Lösung mit einer reichlichen Menge Wasser vermischt, welches einen farblosen, allmählich sich kristallinisch zusammenballenden Niederschlag erzeugt. Durch Ausschütteln mit Aether wird derselbe aufgenommen. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten des Aethers das Benzoyldimethylanilin. Dasselbe wird aus Alkohol umkristallisiert.

E i g e n s c h a f t e n: Grosse, farblose Blätter vom Schmp. 90 °. Unlöslich in Alkohol, ziemlich schwer löslich in kaltem, sehr leicht in heissem Alkohol und in Aether. Löslich in konzentrierter Mineralsäure; wird aus der Lösung durch Wasserzusatz wieder gefällt.

[1]) Ber. **18** (1885) 2401.
[2]) Ann. **217** (1883) 257.

p, p'-Tetramethyldiamidobenzophenon,

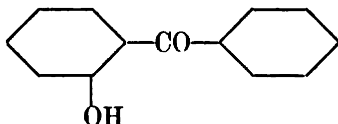


Michlers Keton.

Man leitet nach Michler[1]) in eine abgewogene Menge Dimethylanilin unter öfterem Umschütteln Phosgen, bis die Gewichtszunahme der Aufnahme von 1 Mol. Phosgen entspricht. Das Reaktionsprodukt wird hierauf zur Entfernung von noch vorhandenem Dimethylanilin mit Wasser gekocht, wobei das Keton, noch verunreinigt mit einem blauen Farbstoff, sich ausscheidet. Durch wiederholtes Auflösen in Salzsäure und Ausfällen mit Natronlauge wird die Base in hellen Flocken erhalten. Durch Umkristallisieren aus Alkohol und Auswaschen der Kristalle mit kaltem Alkohol erhält man die Verbindung rein.

Eigenschaften: Silberglänzende Blättchen vom Schmp. 172 bis 172,5 °. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Aether.

o-Oxybenzophenon,



Die Darstellung von o-Oxybenzophenon geschieht nach Ullmann und Goldberg[2]) dadurch, dass man Methyläthersalizylsäurechlorid und Benzol mittels Aluminiumchlorid in Reaktion bringt. Dabei ist es nicht notwendig, das organische Chlorid erst durch Destillation zu reinigen, sondern vorzuziehen, aus dem Einwirkungsprodukt von Phosphorpentachlorid auf Methyläthersalizylsäure den grössten Teil des gebildeten Phosphoroxychlorides im Vakuum bei ca. 100 ° abzudestillieren und den Rückstand direkt für die Kondensation zu verwenden.

Das aus 20 g Methyläthersalizylsäure dargestellte rohe Chlorid wird in 100 g thiophenfreiem Benzol gelöst und in der Kälte mit 20 g in einer warmen Reibschale gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Wenn die Salzsäureentwicklung nachgelassen hat, wird während $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbad zur Beendigung der Reaktion erwärmt. Hierauf wird unter Zusatz von Eiswasser und wenig verdünnter Salzsäure die Aluminiumdoppelverbindung zersetzt und die schwach gelb gefärbte

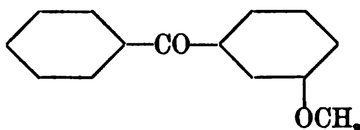
[1]) Ber. 9 (1876) 1900.
[2]) Ber. 35 (1902) 1811.

Benzollösung, nach dem Abtrennen von der wässerigen Flüssigkeit, zuerst mit Wasser und dann mit verdünntem Ammoniak gewaschen. Nach dem Abdestillieren des Benzols aus der getrockneten Lösung hinterbleiben 20 g eines gelben, in Alkali völlig löslichen Oeles, das entweder durch Rektifikation im Vakuum oder durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf gereinigt werden kann. Letztere Methode beansprucht etwas mehr Zeit, liefert aber sofort ein völlig reines Produkt.

Ausbeute 17 g.

Eigenschaften: Schöne, dicke Kristalle (aus verdünntem Alkohol) vom Schmp. 39°. Fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Ligroin sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Verdünnte Natronlauge löst mit gelber Farbe.

m-Methoxybenzophenon,

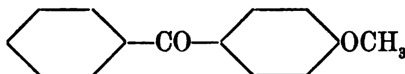


Die Darstellung dieser Verbindung geschieht nach Ullmann und Goldberg[1]) ganz analog derjenigen von o-Oxybenzophenon. Dabei ist bemerkenswert, dass in diesem Falle die Methoxylgruppe durch das Aluminiumchlorid nicht verseift wird.

Bei der Kondensation des Chlorides der m-Methoxybenzoesäure mit Benzol und Aluminiumchlorid erhält man ausschliesslich m-Methoxybenzophenon. Dasselbe wird durch Destillation gereinigt.

Eigenschaften: Gelbe, ölige Flüssigkeit vom Sdp. 342—343° (unter 730 mm Druck), die langsam zu grossen weissen Kristallen vom Schmp. 37° erstarrt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol.

p-Methoxybenzophenon,



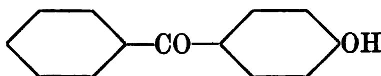
p-Methoxybenzophenon wird nach Ullmann und Goldberg[2]) ganz analog der Metaverbindung dargestellt.

Eigenschaften: Grosse, durchsichtige Prismen vom Schmp. 61—62°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

---

[1]) Ber. **35** (1902) 2813.
[2]) Ber. **35** (1902) 2814.

p-Oxybenzophenon,



p-Oxybenzophenon wird nach Döbner[1]) in folgender Weise dargestellt:

30 g Phenol werden mit 45 g Benzoylchlorid in einem mit Luftkühler versehenen Kolben bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung erwärmt, wodurch das bei 69° schmelzende, in farblosen Blättern kristallisierende Phenylbenzoat entsteht.

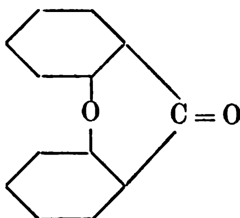
Sobald die Bildung des Phenylbenzoats vollendet ist, werden abermals 45 g Benzoylchlorid zugesetzt; das Gemisch wird allmählich im Oelbad auf 180° erwärmt. Beide Substanzen wirken bei dieser Temperatur nicht aufeinander ein; man setzt nun eine Messerspitze vollkommen trockenen Chlorzinks hinzu, welches sofort eine lebhafte Salzsäurebildung hervorruft. Die Temperatur wird andauernd mehrere Stunden bei 180° erhalten. Sobald die Salzsäureentwicklung anfängt schwächer zu werden oder ganz aufhört, wird der Zusatz von Chlorzink jedesmal erneuert. Bleibt schliesslich der Zusatz von Chlorzink ohne Einwirkung, so giesst man die dunkel gefärbte Masse in Alkohol, aus dem sich alsbald die Blättchen von Benzoylphenolbenzoat C_6H_5-CO-$C_6H_4O \cdot COC_6H_5$ abscheiden, welches durch Umkristallisieren aus heissem Alkohol, in dem es weit schwerer als Phenylbenzoat löslich ist, leicht gereinigt werden kann. Die alkoholische Lösung des Benzoylphenolbenzoats oder auch des Rohprodukts wird mit der genügenden Menge Aetzkali (ca. 50 g) versetzt und mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht, bis eine vom Alkohol befreite Probe sich klar in Wasser auflöst. Der Alkohol wird hierauf abdestilliert, der Rückstand in Wasser gelöst und die filtrierte Lösung mit Kohlensäure gesättigt. Es scheidet sich das p-Oxybenzophenon als kristallinischer Niederschlag ab, während das benzoesaure Kalium in Lösung bleibt. Ersteres wird abfiltriert; der Lösung werden noch kleinere Mengen desselben durch Aether entzogen. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol wird das p-Oxybenzophenon rein erhalten.

Eigenschaften: Farblose, glänzende Blättchen (aus Alkohol) oder derbe, beiderseits zugespitzte Prismen (aus Eisessig) vom Schmp. 134°. Destilliert bei hoher Temperatur ohne erhebliche Zersetzung. Wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

---

[1]) Ann. **210** (1881) 249.

Xanthon,

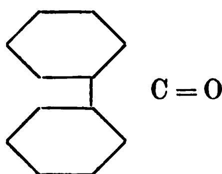


Man erhitzt nach Gräbe[1]) 100 Salol in einem Fraktionierkolben mit langem Hals mit weiter seitlicher Ansatzröhre im Sandbad oder auf dem Drahtnetz 6—7 Stunden zu gelindem Sieden. Dabei destilliert das abgespaltene Phenol langsam ab. Das Ende der Reaktion kann man an der Menge des übergegangenen Phenols erkennen; wenn dieselbe 35—40 g beträgt, destilliert man den im Kolben befindlichen Rückstand. Das zuerst übergegangene Phenol enthält gewöhnlich geringe Mengen Xanthon, die man durch Auflösen des ersteren oder durch Fraktionieren gewinnen kann. Die Hauptmenge des Xanthons wird mit Natronlauge auf dem Wasserbad erwärmt und so vom anhängenden Phenol befreit.

Zur völligen Reinigung ist es nicht notwendig, die ganze Menge in Alkohol zu lösen, sondern man erwärmt sie mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Alkohol einige Zeit am Rückflusskühler und entfernt so die Verunreinigungen.

Eigenschaften: Lange Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 173—174°. Destilliert unzersetzt bei 350°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heissem Wasser und Ligroin. Siedender Alkohol löst 8,5%, kalter Alkohol 0,7%. Wenig löslich in Aether und Benzol, etwas leichter in Chloroform.

Fluorenon,



Biphenylenoxyd.

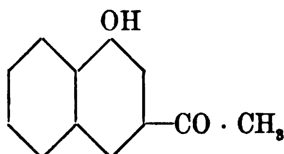
Man erhitzt nach Gräbe und Rateanu[2]) 100 g technisches Fluoren mit 300 g grob zerstossenem Natriumbichromat und 375 g Eisessig in einem geräumigen Kolben unter häufigem Umschütteln 3 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden. Anfangs muss das Erhitzen mit einiger

[1]) Ann. **254** (1889) 281.
[2]) Ann. **279** (1894) 258.

Vorsicht geschehen, damit die einsetzende Reaktion nicht zu heftig wird. Nach Ablauf der angegebenen Zeit giesst man das Reaktionsprodukt in Wasser. Die ausgeschiedene Substanz wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, bis dasselbe farblos abläuft, und getrocknet. Dann löst man das Produkt in Aether, wobei ein pulverförmiger, farbloser Rückstand hinterbleibt. Die ätherische Lösung wird, wenn nötig, noch mit Natriumsulfat (nicht mit Kalziumchlorid, das eine unlösliche Anlagerungsverbindung gibt) getrocknet und eingedampft. Das hinterbleibende Produkt wird durch Destillation aus einer Retorte gereinigt und ev. noch aus Ligroin umkristallisiert.

Eigenschaften: Grosse gelbe rhombische Tafeln (aus Alkohol) vom Schmp. 83,5—84°. Sdp. 341°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

3-Azeto-1-naphthol,



Die Darstellung von 3-Azeto-1-naphthol erfolgt nach H. Erdmann[1]) in folgender Weise:

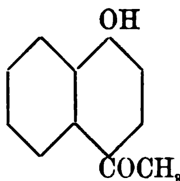
Man beschickt kleine Retorten mit je 20 g trockener β-Benzallävulinsäure und erhitzt sie nacheinander rasch auf freier Flamme. Die Säure schmilzt und gerät in ein lebhaftes Sieden, indem sich Wasser und Kohlensäure gasförmig verflüchtigen und bald auch ein helles, beim Erkalten grösstenteils kristallinisch erstarrendes Oel übergeht. Man sammelt die Destillate in einer möglichst grossen Vorlage (2 Liter), da sonst Verluste entstehen, indem die gasförmigen Produkte die flüssigen bzw. festen in Form eines dicken, weissen, zum Husten reizenden Qualmes mit sich fortreissen. Das gesammelte Produkt von 15 Destillationen versetzt man mit viel sehr verdünnter Natronlauge und Aether, wobei es leicht in Lösung geht, trennt die alkalische Flüssigkeit von dem Aether und fällt das Azetonaphtholnatrium durch Eintragen von Kochsalz. Der gelbe kristallinische Niederschlag wird abgesaugt und in heissem Wasser gelöst. In das Filtrat leitet man einen kräftigen Kohlensäurestrom ein, wodurch das 3-Azeto-1-naphthol kristallinisch gefällt wird. Ausbeute gegen 100 g. Zur Reinigung führt man das Azetonaphthol in sein Oxim über und zersetzt dieses dann mit Salzsäure. Man verfährt dazu folgendermassen:

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

Man bringt 20 g Azetonaphthol mit 4 Liter heissem Wasser und 6,2 g Aetzkali in Lösung und gibt eine Lösung von 9,2 g salzsaurem Hydroxylamin in 400 ccm Wasser unter Umschütteln zu. Es scheidet sich zunächst unverändertes Azetonaphthol in feinen Kriställchen ab, nach $^1/_2$stündigem schwachen Sieden ist jedoch diese Ausscheidung wieder verschwunden und bis auf ein ganz geringes, dunkel gefärbtes, schmieriges Sediment ist alles klar in Lösung gegangen. Zu der filtrierten Lösung gibt man 20 ccm konzentrierte Salzsäure hinzu und kocht auf; beim Erkalten scheidet sich das 3-Azeto-1-naphthol vollkommen frei von Verunreinigungen in fast farblosen Prismen ab.

Eigenschaften: Lange, derbe, gelbliche Nadeln oder Prismen vom Schmp. 173—174°. Leicht löslich in Eisessig und in Alkohol, ziemlich schwer löslich in den meisten anderen organischen Solventien.

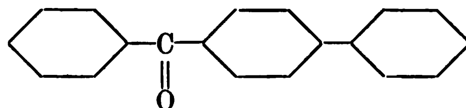
4-Azeto-1-naphthol,



Nach H. Erdmann[1]) kocht man 100 g α-Naphthol, 100 g Eisessig und 100 g Chlorzink 1 Stunde lang in einer Retorte am Rückflusskühler. Dann destilliert man den grössten Teil des Eisessigs ab und giesst den Rückstand in Wasser. Das ausgefallene Produkt löst man in viel sehr verdünnter heisser Natronlauge, wobei viel teeriger Farbstoff zurückbleibt, und trägt in das gelbe alkalische Filtrat pro 1 Liter etwa 250 g festes Kochsalz ein. Das gefällte Azetonaphtholnatrium wird abgesaugt, in heissem Wasser gelöst und durch Einleiten von Kohlensäure zerlegt. Das ausgefallene Azetonaphthol kristallisiert man aus Alkohol um.

Eigenschaften: Sechsseitige, ganz blassgrüne Prismen vom Schmp. 103°. Leicht löslich in heissem Alkohol.

Phenylbiphenylketon,



p-Phenyl-benzophenon.

Zur Darstellung von Phenylbiphenylketon verfährt man nach Schlenk[2]) folgendermassen:

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.
[2]) Privatmitteilung.

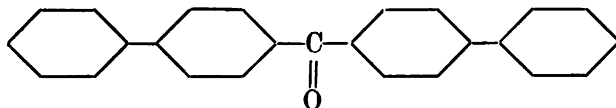
300 g Biphenyl werden auf dem Wasserbade mit 200 g gepulvertem wasserfreien Aluminiumchlorid zusammengeschmolzen. Zu der Flüssigkeit lässt man unter fortgesetztem Erwärmen auf dem Wasserbade tropfenweise 100 g Benzoylchlorid zulaufen und setzt das Erhitzen noch etwa 3 Stunden fort. Nach Ablauf dieser Zeit giesst man das dunkelbraunrote Reaktionsprodukt noch warm auf Eis, das sich in einer grossen Schale befindet. Die erstarrte Substanz wird darauf zur vollkommenen Entfernung des Aluminumchlorids mit viel verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Schmelzen wiederholt kräftig durchgeschüttelt, wobei es eine helle, gelbgraue Färbung annimmt. Nun lässt man erkalten, giesst von der erstarrten Substanz ab und wäscht mit Wasser nach. Zur Entfernung der Hauptmenge des eingeschlossenen Wassers schmilzt man das Produkt wiederholt in einer Schale auf dem Wasserbade um. Alsdann wird die Substanz in einer grossen Reibschale zerrieben und mit Benzol unter gelindem Erwärmen aufgenommen. Die benzolische Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert, worauf man das Benzol abdestilliert. Der hinterbleibende Rückstand wird aus einer Retorte destilliert. Es geht zunächst (bei ca. 250°) das überschüssige Biphenyl, dann (bei ca. 350°) das Keton über. In der Retorte hinterbleibt ein Rückstand, aus dem nichts Brauchbares mehr zu isolieren ist.

Zur Reinigung wird das Keton aus Alkohol umkristallisiert.

Ausbeute ca. 100 g.

Eigenschaften: Glänzende Blättchen vom Schmp. 106°. Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol, wenig in kaltem. Reichlich löslich in Benzol, weniger in Aether.

p, p'-Dibiphenylketon,



p, p'-Diphenylbenzophenon.

Das Keton wird am besten nach einer Methode von Adam[1]) in folgender Weise dargestellt:

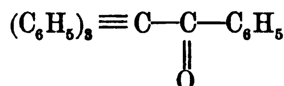
Man löst 150 g Biphenyl in 450 g trockenem Schwefelkohlenstoff und fügt dazu 150 g gepulvertes, wasserfreies Aluminiumchlorid. In diese Flüssigkeit leitet man unter häufigem Umschütteln und Anwendung eines Rückflusskühlers 100 g gasförmiges Phosgen ein und lässt schliesslich die Flüssigkeit unter öfterem Umschütteln einige Stunden stehen.

[1]) Ann. Chim. Phys. (6) **15**, 258.

Dann destilliert man den Schwefelkohlenstoff ab, zersetzt den Rückstand mit Eis und verdünnter Salzsäure, zerreibt das Reaktionsprodukt möglichst vollständig in einer grossen Reibschale, behandelt es nochmal mit verdünnter Salzsäure, wäscht mit Wasser nach, presst es ab und trocknet es auf Tontellern. Dann extrahiert man mit kochendem Toluol und kristallisiert das aus dem Toluol wieder ausgeschiedene Rohprodukt aus Xylol um.

Eigenschaften: Kleine, glänzende Blättchen vom Schmp. 229°. Ziemlich leicht löslich in Chloroform und in siedendem Xylol. Wenig löslich in Benzol, fast unlöslich in Alkohol und Aether.

β-Benzpinakolin,



Die Darstellung von β-Benzpinakolin geschieht durch Reduktion von Benzophenon zu Benzpinakon und Umlagerung desselben zum Pinakolin.

Die Reduktion geschieht nach Zagumenny[1]) in folgender Weise: Man kocht $^1/_4$ Stunde lang unter heftigem Schütteln ein Gemisch von 1 Teil Benzophenon, 2 Teilen Zinkstreifen und 10 Teilen 80proz. Essigsäure, giesst die Lösung dann ab, lässt erkalten und saugt die abgeschiedenen Kristalle ab. Das Filtrat behandelt man noch einige Male in gleicher Weise. Das ausgeschiedene Benzpinakon wird gesammelt und zur Entfernung vorhandenen Zinkazetats mit stark verdünnter Essigsäure ausgezogen. Den Rückstand kristallisiert man aus kochendem Eisessig um.

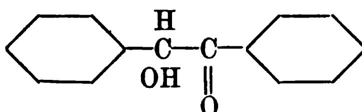
Zur Ueberführung des Pinakons in das Pinakolin setzt man zur Lösung von 1 Teil Benzpinakolin in 14 Teilen kochendem Eisessig tropfenweise $^1/_4$ Volumen konzentrierte Salzsäure hinzu, fällt dann mit dem $1^1/_2$fachen Volumen Wasser und filtriert nach 1stündigem Stehen. Zur Reinigung kristallisiert man aus Alkohol um.

Eigenschaften: Feine Nädelchen vom Schmp. 181°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, ziemlich schwer in Aether, fast gar nicht in Ligroin.

---

[1]) J. russ. phys. chem. Ges. **12**, 429.

Benzoin,



Nach Zincke und Breuer [1]) werden 20 g Zyankalium in 400 ccm Wasser in einem Kolben von 2 Liter Inhalt aufgelöst. Dazu gibt man eine Lösung von 200 ccm Benzaldehyd in 500 ccm 96proz. Alkohol und erhitzt $^1/_2$ Stunde lang im Wasserbade zum Sieden. Hierbei färbt sich die Flüssigkeit gelb und lässt beim Erkalten das gebildete Benzoin in Form feiner, fast farbloser Nadeln fallen. Die breiartige Kristallmasse wird auf dem Nutschenfilter abgesaugt und mit 50proz. Alkohol ausgewaschen. Die Verbindung ist dann nahezu rein und wird durch Umkristallisieren aus heissem Alkohol ganz rein erhalten.

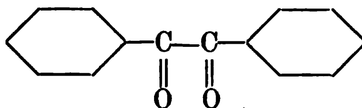
Aus dem alkoholischen Filtrat gewinnt man noch etwas Benzoin, wenn man es von neuem unter Zusatz von 10—12 g Zyankalium ca. 15 Minuten im Wasserbade erwärmt.

Die aus der erkalteten Flüssigkeit noch ausgeschiedenen Kristalle werden ebenso wie oben beschrieben gereinigt.

Die Ausbeute an Benzoin beträgt 85—90% der Theorie.

Eigenschaften: Farblose Nadeln vom Schmp. 134°. Destilliert oberhalb 320° nicht ganz unzersetzt. Schwer löslich in Wasser, kaltem Alkohol und Aether, leicht löslich in heissem Alkohol.

Benzil,



Dibenzoyl.

Nach Zinin [2]) verfährt man folgendermassen:

30 g Benzoin werden mit 70 g reiner Salpetersäure (spez. Gew. 1,3 bis 1,35) in einem kleinen Rundkolben am Luftkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Die Einwirkung beginnt sogleich, Dämpfe von Stickstoffdioxyd treten auf und die Benzoinkristalle verwandeln sich in ein rötlich gefärbtes, auf der Salpetersäure schwimmendes Oel. Nach zwei- bis dreistündigem Erhitzen ist alles Benzoin oxydiert, wenn man durch häufiges Umschütteln dafür Sorge trägt, dass das Oel mit Salpetersäure in innige Berührung kommt. Nach Beendigung der Reaktion giesst man den Inhalt

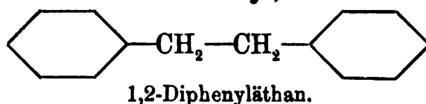
[1]) Ann. **198** (1879) 151.
[2]) Ann. **34** (1840) 188.

des Kolbens in Wasser, trennt die ausgeschiedene, schwach gelb gefärbte Kristallmasse durch Filtration und Auswaschen mit Wasser von der Salpetersäure und kristallisiert aus heissem Alkohol um.

Die Ausbeute entspricht nahezu der Theorie, wenn man nicht zu grosse Mengen Benzoin in einer Portion oxydiert.

Eigenschaften: Gelbe rhombische Kristalle vom Schmp. 95 °. Siedet bei 346—348 ° unter geringer Zersetzung. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Dibenzyl,



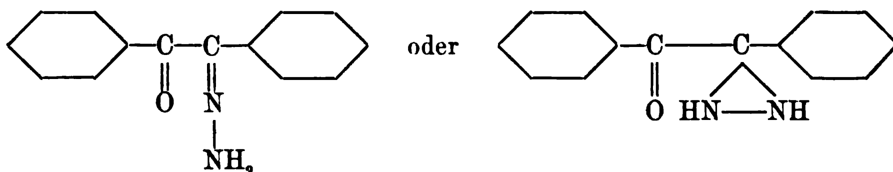
1,2-Diphenyläthan.

25 g Benzoin werden nach einem von Clemmensen[1]) angegebenen Verfahren mit 100 g amalgamierten Zinkspänen (dargestellt[2]) durch 1stündiges Stehenlassen derselben unter der doppelten Gewichtsmenge 5prozentiger Sublimatlösung) und 400 ccm Salzsäure (1 : 1), erwärmt. Unter Wasserstoffentwicklung und Verflüssigung des Benzoins tritt heftige Reaktion ein, welche durch Zugabe weiterer Mengen unverdünnter Säure noch 5 Stunden in Gang gehalten wird. Zum Schluss wird vom Zink abgegossen und das bald erstarrende Dibenzyl abgesaugt, ausgewaschen und destilliert. Die Hauptfraktion geht bei 280—285 ° über.

Ausbeute 18 g = 84% der Theorie. Auch Benzil lässt sich in genau gleicher Weise reduzieren.

Eigenschaften: Farblose glänzende Spiesse vom Schmp. 52 ° und vom Sdp. 281—282 ° unter 758 mm Druck. Leicht löslich in Aether und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Alkohol.

Benzilhydrazon,



Hydrazibenzil; Benzilmonohydrazon.

Nach Curtius und Thun[3]) werden 20 g Benzil in möglichst wenig heissem Alkohol gelöst, mit 6 g Hydrazinhydrat (1 Mol.) versetzt und einige Minuten gekocht. Schon nach kurzer Zeit wird die anfangs

[1]) Ber. **47** (1914) 683.
[2]) Ber. **46** (1913) 1838.
[3]) J. prakt. Chem. (2) **44** (1891) 176.

gelbe Flüssigkeit vollkommen farblos. Nach dem Erkalten, Absaugen und Waschen mit Alkohol wird fast die theoretische Menge in weissen Kristallschuppen gewonnen.

Eigenschaften: Farblose Kristalle vom Schmp. 151°. Schwer löslich in Wasser; ziemlich löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem.

Thiobenzaldehyd $(C_7H_6S)_n$.

I. α-Modifikation.

Man leitet nach Klinger[1]) trockenen Schwefelwasserstoff in eine Lösung von 50 g reinem Benzaldehyd in 300—400 ccm absoluten Alkohols. Die Hauptmenge des geschwefelten Körpers scheidet sich dann flockig ab, und erst gegen das Ende der Operation beginnt die Bildung von Oeltröpfchen. Durch mehrmaliges Auskochen mit Alkohol, Waschen mit Natriumkarbonat, Lösen in Benzol oder in Chloroform und Fällen mit Alkohol oder Aether kann der Thioaldehyd in analysierbarem Zustand erhalten werden.

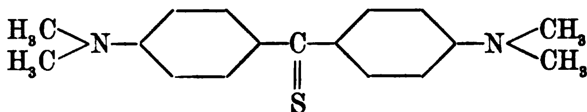
Ausbeute 100—110% vom Gewicht des angewandten Aldehydes.

II. β-Modifikation.

Die β-Modifikation des Thiobenzaldehyds entsteht als Hauptprodukt bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine Lösung von Benzaldehyd in alkoholischer Salzsäure. Am leichtesten wird sie rein erhalten durch Umwandlung der α-Modifikation in folgender Weise: Man fügt zu einer warmen, konzentrierten benzolischen Lösung von 36 g des α-Produktes $^1/_2$—1 g in Benzol gelösten Jodes. Nach 10—15 Minuten scheiden sich die Kristalle der β-Modifikation ab.

Eigenschaften: Die α-Modifikation bildet ein weisses Pulver, das bei 83—85° erweicht. Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, ziemlich schwer löslich in heissem Alkohol, sehr leicht in Benzol und Chloroform.

Tetramethyldiamidothiobenzophenon,



Die β-Modifikation kristallisiert aus Benzol in Nadeln, die auf 3 Mol. einfachen Thioaldehyds 1 Mol. Kristallbenzol enthalten; dasselbe entweicht bei 135—140°. Schmp. 225—226° (unter Zersetzung). Leicht löslich in heissem Eisessig, sehr schwer in Benzol, Alkohol und Chloroform.

Man löst nach Gräbe[2]) 5 g Auramin und versetzt unter guter Kühlung mit Ammoniak. Die ausgeschiedene Base wird abfiltriert und

[1]) Ber. 9 (1876) 1895.

[2]) Ber. 20 (1887) 3267.

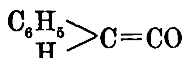
ausgewaschen, und nachdem die Flüssigkeit möglichst gut abgesaugt ist, noch feucht in 50 ccm 95proz. Alkohol gelöst. Darauf wird erst kalt Schwefelwasserstoff eingeleitet und nach 2—3 Minuten die Temperatur durch Erwärmen auf dem Wasserbade allmählich erhöht und schliesslich bis zum Sieden des Alkohols gesteigert. Das Kölbchen ist dabei mit einem Rückflusskühler verbunden. Die Flüssigkeit färbt sich rasch rot, dann beginnt Ausscheidung roter Kristalle und nach $^1/_4$ Stunde ist die Reaktion vollendet. (Bei Anwendung grösserer Mengen wird etwa $^1/_2$ Stunde Schwefelwasserstoff eingeleitet.) Nach dem Erkalten filtriert man ab und wäscht die Kristalle mit kaltem Alkohol aus.

Ausbeute 3,3 g Thioketon.

Zur Reinigung wird die Substanz mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Chloroform übergossen. Das Ungelöste wird abfiltriert und mit etwas Alkohol gewaschen. Es zeigt dann den richtigen Schmelzpunkt von 202°.

Eigenschaften: Rubinrote, bläulich glänzende Blätter vom Schmp. 202°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, etwas leichter in Chloroform, reichlich in Eisessig und in Benzol.

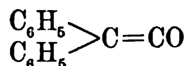
Phenylketen,



Die Reindarstellung von Phenylketen ist bis jetzt noch nicht gelungen. Die Verbindung bildet sich nach Staudinger und Bereza [1], wenn man auf eine ätherische Lösung von Phenylchloressigsäurechlorid (75 g in 300 ccm absolutem Aether) Zinkspäne (45 g) einwirken lässt, unter heftiger Reaktion in einer Ausbeute von ca. 13%.

Eigenschaften: Die Verbindung ist in reinem Zustand nicht bekannt. Sie polymerisiert sich rasch zu Diphenyldiketozyklobutan, einem farblosen Körper vom Schmp. 160°.

Diphenylketen,



Diphenylketen erhält man am bequemsten nach folgendem von Staudinger [2]) modifiziertem Verfahren von Schröter [3]):

Eine Suspension von 100 g Benzilhydrazon (s. S. 554) in 400 ccm Benzol wird mit 105 g Quecksilberoxyd ca. 2—3 Stunden turbiniert, bis

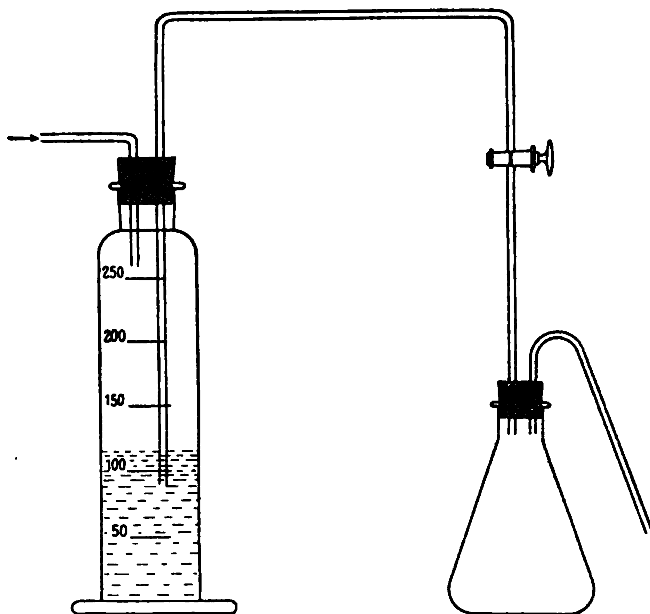
[1]) Staudinger, Die Ketene. Stuttgart 1912. Verlag von F. Enke.

[2]) Ber. 44 (1911) 1619; ferner Staudinger, Die Ketene. Stuttgart 1912. Verlag von F. Enke.

[3]) Ber. 42 (1909) 2336.

das Hydrazon vollständig in Lösung gegangen ist und sich Quecksilber reichlich ausgeschieden hat. Nach dem Filtrieren und Trocknen mit Chlorkalzium wird die so erhaltene Lösung von Diazodesoxybenzoin (Azibenzil) unter Durchleiten eines Kohlensäurestromes in einen Fraktionierkolben einfliessen gelassen, der durch ein Oelbad auf ca. 110—120° erhitzt wird. Dabei bildet sich das Keten und gleichzeitig destilliert das Lösungsmittel ab. Der Rückstand, das Diphenylketen, kann entweder durch Destillation im Vakuum (am besten im Hochvakuum) gereinigt werden — man erhält so das reine Diphenylketen in einer Ausbeute

Fig. 22.



Aus Staudinger: Die Ketene.

von 60—65% der Theorie — oder das Keten wird in niedrig siedendem Petroläther aufgenommen, wobei geringe Mengen einer schmierigen Substanz zurückbleiben; die Petrolätherlösung kann nach dem Filtrieren (unter Luftausschluss) sofort zu Versuchszwecken dienen.

Ausbeute an Keten in Lösung ca. 70—80%.

Um aus einem Vorrat von Ketenlösung leicht kleinere Portionen zu einzelnen Versuchen entnehmen zu können, dient der nebenstehende Apparat. Die Lösung, deren Gehalt man entweder durch Titration der nach Zusatz von Wasser zu einem aliquoten Teil gebildeten Diphenylessigsäure, oder durch Zusatz von Anilin und Wägen des ausgeschiedenen Diphenylazetanilids bestimmen kann, befindet sich in einem Messzylinder.

und mittels Kohlensäure, Wasserstoff usw. können abgemessene Mengen der Lösung in einen Kolben hinübergedrückt werden, in welchem die Reaktion vorgenommen werden soll.

Will man auf weniger reaktionsfähige Körper Diphenylketen ohne Lösungsmittel bei höherer Temperatur einwirken lassen, so empfiehlt es sich, statt des empfindlichen, reinen Ketens das beständige Diphenylketenchinolin anzuwenden.

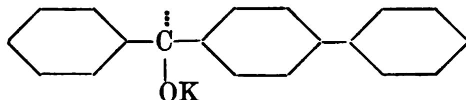
Letzteres wird leicht erhalten[1]), wenn man eine Lösung von ca. 19 g Keten in 100 ccm Petroläther mit einer Lösung von 10 g Chinolin in 50 ccm Aether stehen lässt. Nach einigen Stunden scheidet sich das Ketenchinolin (Schmp. 121—122°) in schwach gelb gefärbten Kristalldrusen aus; es wird nach 1tägigem Stehen abfiltriert und mit Aether nachgewaschen.

Ausbeute ca. 85% der Theorie.

Bei allen Versuchen mit Diphenylketen ist Luft sorgfältig auszuschliessen; denn das reine Keten autoxydiert sich momentan bei Berührung mit Luft unter Verharzung, und auch Ketenlösungen werden nach wenigen Minuten infolge Ausscheidung von Autoxydationsprodukten trüb. Diese Autoxydation führt ausser zu Benzophenon und Kohlensäure zu einem Gemisch von Ketenoxyden, amorphen weissen Substanzen.

E i g e n s c h a f t e n : Diphenylketen ist eine orangefarbige Flüssigkeit vom Sdp. 146° bei 12 mm Druck; in einer Kältemischung erstarrt es zu gelben Kristallen. Es ist leicht löslich in indifferenten organischen Lösungsmitteln wie Aether, Benzol, Petroläther. Es ist sehr beständig; eine Lösung ist bei Abschluss von Luft und Feuchtigkeit lange Zeit haltbar, und auch das reine Keten kann monatelang unverändert aufbewahrt werden. Die Polymerisation tritt in der Regel erst nach jahrelangem Stehen ein. Ueber die Luftempfindlichkeit siehe oben.

Phenylbiphenylketonkalium,



Die Darstellung des Phenylbiphenylketonkaliums kann nach einer Vorschrift von S c h l e n k und T h a l [2]) erfolgen.

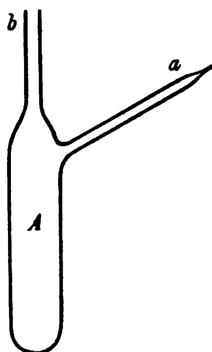
Wegen der grossen Reaktionsfähigkeit der Metallketyle sind bei der Darstellung Luft, Feuchtigkeit und Kohlensäure absolut auszuschliessen. Man führt deshalb alle Operationen unter Anwendung eines Stickstoffstromes (Bombenstickstoff) aus, den man zu seiner Reinigung

[1]) S t a u d i n g e r, Ann. **356** (1907) 105.
[2]) Ber. **46** (1913) 2843; s. auch S c h l e n k und W e i c k e l, Ber. **44** (1911) 1183.

zuerst eine lange Schicht Natronkalk passieren lässt, dann durch Ueberleiten über reduziertes Kupfer in einer stark erhitzten Quarzröhre von den letzten Spuren Sauerstoff befreit und schliesslich noch mittels eines ziemlich grossen, mit Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd beschickten Trockenapparates vollkommen trocknet. Da die Gummischläuche an einen trockenen Gasstrom beständig Feuchtigkeit abgeben, ist es notwendig, an ihrem Ende noch kurze mit Phosphorpentoxyd beschickte Trockenröhrchen anzubringen.

Die Darstellung eines Metallketyls, z. B. des Phenylbiphenylketonkaliums, gestaltet sich nun folgendermassen: In ein Glasgefäss, wie es Fig. 23 wiedergibt, mit einem Rauminhalt von etwa 150 ccm bringt man 1 g reines und gut getrocknetes Phenylbiphenylketon und etwa 120 ccm mit Natrium ganz frisch getrockneten Aether und verdrängt die Luft

Fig. 23.



Aus Ber. 46.

vollständig aus dem Gefäss durch Ansetzen des Stickstoffstromes bei *a*. Ist dies geschehen, so fügt man durch die Röhre *b* etwa 1 g Kaliummetall zu, das man unter trockenem Benzol frisch in dünne Schnitzel zerschnitten hat. Die Flüssigkeit beginnt augenblicklich, sich tiefgrün zu färben. Man zieht nun die Röhre *b* vor dem Gebläse zur Kapillare aus, wobei man ununterbrochen von *a* aus Stickstoff durch das Gefäss streichen lässt, hemmt dann den Stickstoffstrom durch einen Druck mit dem Daumen auf den Schlauch bei *a* und schmilzt die bei *b* gebildete Kapillare zu. Dann entfernt man den Schlauch bei *a* und schmilzt auch die hier befindliche Kapillare zu.

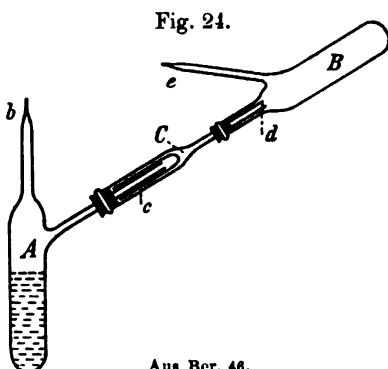
Das Gefäss A wird nun 4—5 Stunden lang in einer Schüttelmaschine kräftig geschüttelt; man kann dann annehmen, dass das gesamte Keton in die Kaliumverbindung übergeführt ist.

Die Lösung muss nun filtriert werden, was in folgender Weise geschieht: Man ritzt die Kapillare *b* mit dem Glasmesser und zieht den

Schlauch der Stickstoffleitung über diese Kapillare und Röhre, so dass er fest auf dem Hals des Gefässes *A* sitzt. Durch einen kleinen Druck wird dann die Kapillare bei *b* unter dem Schlauch (also unter Luftausschluss) abgebrochen. Dann wird der Ansatz *a* kurz hinter der Kapillare abgeschnitten. Es zirkuliert dann augenblicklich Stickstoff von *b* nach *a* durch das Gefäss, so dass keine Luft eindringen kann.

Das Gefäss *A* wird nun in der aus Fig. 24 ersichtlichen Weise mit einer Filtriervorrichtung *C* verbunden, die aus einem gewöhnlichen Vorstoss besteht und ein nach Art der Soxhlet-Filter gefaltetes Filter *c* enthält. Dieses Filter, das man sich über einem Reagenzglas leicht aus gehärtetem Filtrierpapier falten kann, muss vor seiner Verwendung noch besonders getrocknet werden. Dies geschieht am einfachsten in der Weise, dass man, bevor man den Apparat zusammensetzt, den Vorstoss *C* samt

Fig. 24.



Aus Ber. 46.

Filter bei *d* an eine Saugpumpe ansetzt und nun mit einer Bunsen-Flamme so lange über das Glas fächelt, bis das Filtrierpapier im Innern beginnt gelb zu werden.

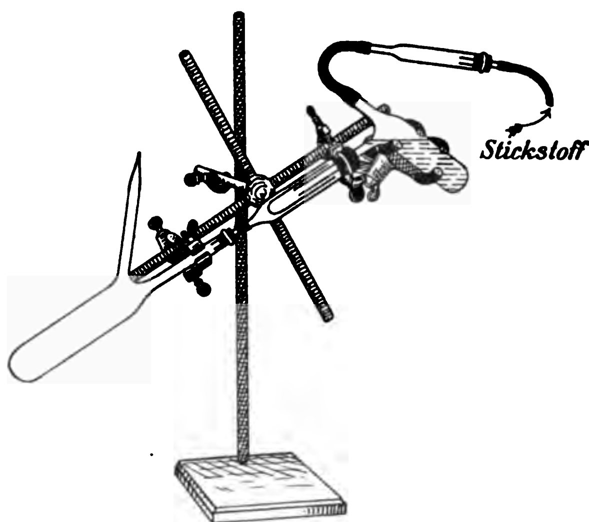
Indem man längere Zeit durch den ganzen, in der aus Fig. 24 ersichtlichen Weise zusammengestellten Apparat von *b* aus Stickstoff streichen lässt, verdrängt man die Luft aus allen seinen Teilen. Dann giesst man durch Neigen der Apparatur die Lösung von *A* durch das Filter hinüber nach *B*. Als sehr zweckmässig hat sich für diese Manipulation ein Stativkreuz erwiesen, dessen einfache Einrichtung und Handhabung aus Fig. 25 (S. 561) hervorgeht.

Hat man nun die filtrierte Metallketyllösung im Gefäss *B*, so setzt man eine zweite Stickstoffleitung (durch Gabelung des Stickstoffstroms hinter den Trockenapparaten zu erhalten) bei *e* an, nimmt *A* und *C* ab und schmilzt das Gefäss *B* ganz in der Weise zu, wie es oben für das Schliessen des Gefässes *A* geschildert wurde.

Man erhält so eine nahezu konzentrierte, vollkommen haltbare Lösung von Phenylbiphenylketonkalium. Beabsichtigt man, das Metallketyl in festem Zustand zu isolieren, so verfährt man ganz ebenso, verwendet aber in diesem Falle auf dieselbe Aethermenge 2 g Keton und 2 g Kalium und schüttelt das Gefäss nur 1 Stunde lang. Es bildet sich dann eine übersättigte Lösung des Metallketyls, die nach dem Filtrieren im Gefäss *B* gewöhnlich im Lauf einiger Tage zu einem Kristallmagma wird.

Das Isolieren und Trocknen der ausgeschiedenen Substanz geschieht in ganz ähnlicher Weise wie beim Triphenylmethyl (s. dort). Doch erweist

Fig. 25.



Aus Ber. 46.

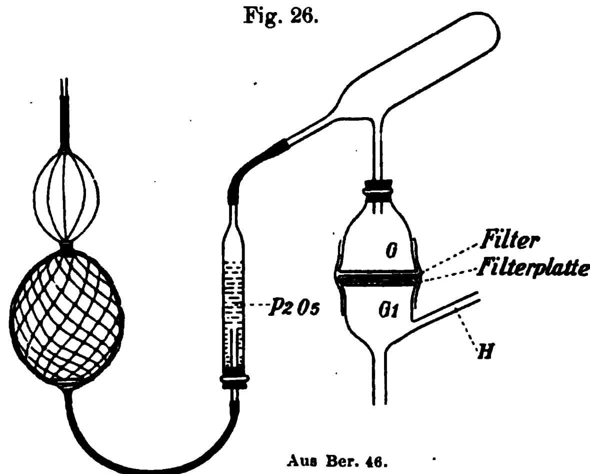
sich, da das Metallketyl nicht so kompakt kristallisiert wie das Triphenylmethyl, eine kleine Abänderung des Filterapparates notwendig, weshalb auch diese Vorrichtung durch eine Skizze wiedergegeben ist.

Sie besteht aus zwei aufeinander geschliffenen kleinen Glasglocken *G* und G_1, zwischen welche eine Porzellanfilterplatte eingelegt und ein Papierfilter gespannt werden kann. Ein Gummiring (ein Stück eines weiten, elastischen Schlauches) hält diese Teile zusammen. Die Anwendung der einfachen Vorrichtung ergibt sich ohne weiteres aus der Zeichnung. Der Ansatz *H* ermöglicht während der Filtration selbst (also in der Zeit, während welcher kein Stickstoff durch den Apparat zirkulieren kann) durch einen Stickstoffstrom zu verhindern, dass von unten Luft an das Filter gelangt und die Substanz verdirbt.

Als sehr zweckmässig hat sich ferner die Einschaltung des in der Figur 26 gezeichneten Systems von 2 Gummibirnen mit Rückschlagventilen[1]) erwiesen; es gestattet, die Mutterlauge aus dem Niederschlag auf dem Filter in sehr einfacher Weise abzupressen, ohne dass man Gefahr läuft, die Substanz mit Luft in Berührung zu bringen, wie das bei Anwendung einer Saugpumpe der Fall wäre.

Hat man die Substanz auf das Filter unter G herübergegossen, so drückt man langsam auf die Gummibirne, wodurch die Filtration sehr beschleunigt und die Mutterlauge recht vollständig entfernt wird. Ist die Mutterlauge vollständig abgelaufen, so drückt man mittels der Ballen noch so lange Stickstoff durch den Filterapparat von G nach G_1, bis die

Fig. 26.



Aus Ber. 46.

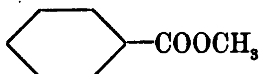
Substanz und das Filter eine gewisse Trockenheit erreicht hat und der Stickstoff auch ohne Druck auf die Gummibirne durch den Filterapparat zirkuliert.

Weiterhin geschieht das Trocknen und Isolieren der Substanz ganz so, wie für die Darstellung des Triphenylmethyls (s. dort) angegeben ist.

Eigenschaften: Die ätherische Lösung des Phenylbiphenylketonkaliums ist eine leuchtend grüne Flüssigkeit von enormer Farbintensität. In festem Zustand bildet die Substanz ein dunkles, bronzeglänzendes Pulver. Mit Luft oxydiert sich das trockene Metallketyl so lebhaft, dass meistens Verglimmen eintritt. Die ätherische Lösung entfärbt sich an der Luft momentan unter Bildung von Phenylbiphenylketon und Kaliumsuperoxyd. Mit Wasser wird die Lösung ebenfalls augenblicklich entfärbt, wobei Phenylbiphenylketon und Phenylbiphenylkarbinol entsteht.

[1]) Man verwendet Gummiballen, wie sie für die Holzbrandmalerei benutzt werden.

Benzoesäuremethylester,



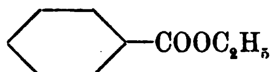
Für die Darstellung von Benzoesäuremethylester gibt H. Erdmann[1]) folgende rationelle Vorschrift:

Eine Mischung von 200 g durch Schmelzen in einer bedeckten Porzellankasserole entwässerter Benzoesäure mit 180 g Methylalkohol wird mit Chlorwasserstoff gesättigt; dabei werden in dem Maße, als die Säure in Lösung geht, allmählich noch 300 g geschmolzene Benzoesäure zugegeben. Es bilden sich zwei Schichten; man giesst das Reaktionsprodukt nach einiger Zeit auf Eis, wäscht das abgeschiedene Oel mit Sodalösung, trocknet mit Chlorkalzium und destilliert.

Ausbeute 400 g innerhalb 10 Grade übergehender Ester.

Eigenschaften: Aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 199° (unter 760 mm Druck) siedet und bei 16,3° das spez. Gew. 1,088 besitzt.

Benzoesäureäthylester,



Zur Darstellung von Benzoesäureäthylester empfiehlt H. Erdmann[1]) folgendes Verfahren:

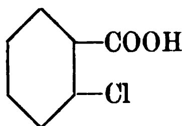
In einem Dreiliterkolben, welcher mit Steigrohr versehen ist, werden zu 1 Liter 96proz. Alkohol rasch 400 g gewöhnliche 95proz. Schwefelsäure zugegeben. Das Gemisch erwärmt sich. Ohne Rücksicht hierauf wird sodann 1 kg geschmolzene (entwässerte), grob gepulverte Benzoesäure eingetragen und 10—12 Stunden auf dem Wasserbad oder Gasofen erwärmt. Nach 1—$1^1/_2$ Stunden ist die Benzoesäure gelöst und es haben sich 2 Schichten gebildet, welche wiederholt kräftig durcheinander zu schütteln sind. Nach Beendigung der Reaktion trennt man die beiden Schichten. Die untere, aus Schwefelsäure und wenig Ester bestehende Flüssigkeit wird mit 1 Liter Wasser verdünnt; nach dem Absetzen wird der obenaufschwimmende Ester zu der Hauptmenge des Esters, welcher die obere Schicht ausmacht, hinzugefügt. Die ganze Menge des Esters wird nun zur Entfernung des Alkohols und etwaiger Schwefelsäure mit Wasser, dann mit $2^1/_2$proz. Sodalösung und schliesslich noch zweimal mit Wasser ausgewaschen. Der gewaschene Ester wird mit Chlorkalzium getrocknet und dann fraktioniert. Er geht fast vollständig zwischen 210° und 215° über.

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

Ausbeute ca. 950 g (etwa 75% der Theorie).

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruch, die bei 212° (unter 760 mm Druck) siedet. Spez. Gew. 1,0502 bei 16°.

o-Chlorbenzoesäure,



Für die Darstellung von o-Chlorbenzoesäure kommen insbesondere 2 Methoden in Betracht: die Oxydation von o-Chlortoluol und die Behandlung von Anthranilsäure nach der Sandmeyerschen Methode. Nach Gräbe[1]) ist erstere Methode zur Darstellung grösserer Mengen vorzuziehen, während letztere die bequemste ist, wenn man nur kleine Mengen darzustellen hat.

I. Aus o-Chlortoluol.

Man verfährt nach Gräbe folgendermassen: 150 g Kaliumpermanganat werden in $2^1/_2$ Liter Wasser gelöst und mit 100 g o-Chlortoluol unter Zugabe einiger Siedesteinchen 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Zu der etwas erkalteten Mischung fügt man wiederum 75 g Permanganat und nach 2stündigem Kochen nochmals 75 g Permanganat. Nachdem auch die letzte Portion des Oxydationsmittels durch 2stündiges Kochen nahezu vollständig verbraucht worden ist, reduziert man den letzten Rest durch Zugabe von etwas Alkohol und destilliert aus einer Blechflasche ab, so lange noch mit dem Wasser Tropfen unveränderten Chlortoluols übergehen. Der Destillationsrückstand wird vom Mangandioxydhydrat abfiltriert, auf 200 ccm eingedampft und heiss mit 150 ccm roher Salzsäure gefällt. Die o-Chlorbenzoesäure wird nach dem Erkalten abgesaugt, mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet.

II. Aus Anthranilsäure.

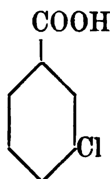
Nach Gräbe werden 20 g kristallisiertes technisches Kupferchlorid mit 9—10 g Kupferdrehspänen, 80 ccm roher Salzsäure und 15 bis 20 ccm Wasser in einem Kolben bis zum Hellwerden erhitzt. Während man die so bereitete Kupferchlorürlösung erkalten lässt, diazotiert man 50 g Anthranilsäure, die man in 250 ccm Wasser und 100 ccm roher Salzsäure gelöst hat, indem man zu dieser sauren, mit etwas Eis versetzten Lösung eine Lösung von 27 g Natriumnitrit in 200 ccm Wasser

[1]) Ann. **276** (1893) 54.

zufliessen lässt. Die abgekühlte Kupferchlorürlösung bringt man mit wenig Wasser und einigen Stücken Eis in einen Porzellanbecher von 1 Liter Inhalt und giesst in dünnem Strahle unter Umrühren die Lösung der o-Diazobenzoesäure hinzu. Es beginnt sofort Stickstoffentwicklung und Ausscheidung von o-Chlorbenzoesäure, und nach 3- bis 4stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur ist die Reaktion vollendet. Man saugt die ausgeschiedene o-Chlorbenzoesäure ab (ihr Gewicht beträgt 54—56 g) und kristallisiert sie aus heissem Wasser um. Man erhält so 51—52 g reiner o-Chlorbenzoesäure (die Theorie verlangt 57 g). Die erste Mutterlauge liefert beim Extrahieren mit Aether nur noch 2—2,5 g Säure, lohnt also nicht die Aufarbeitung.

Eigenschaften: Farblose grosse Nadeln vom Schmp. 138°. (Die Verbindung schmilzt auch schon beim Kochen mit Wasser.) 1 Teil der Säure löst sich in 881 Teilen Wasser von 0°; in heissem Wasser ist die Verbindung leicht löslich, ebenso in Alkohol und Aether. Ferrichlorid muss einen gelben Niederschlag und ein farbloses Filtrat geben; Dunkelfärbung der Flüssigkeit deutet auf Gegenwart von Salizylsäure hin.

m-Chlorbenzoesäure,



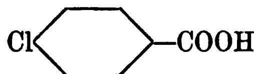
Man kocht nach Erdmann[1]) in einem Kolben 40 g kristallisiertes technisches Kupferchlorid mit 20 g Kupferspänen, 160 ccm roher Salzsäure und 40 ccm Wasser bis zum Hellwerden der anfangs dunkelschwarzgrünen Lösung. Während diese Kupferchlorürlösung erkaltet, bringt man 100 g m-Amidobenzoesäure mit 500 ccm Wasser und 110 g kristallisierter Soda in Lösung. Ferner löst man 54 g Natriumnitrit in 400 ccm Wasser und lässt nun diese beiden Lösungen aus zwei Büretten in eine durch Eisstücke gut gekühlte Mischung von 300 ccm roher Salzsäure und 200 ccm Wasser unter gutem Umrühren einlaufen, wobei sich die Diazoverbindung ausscheidet. Man lässt dieselbe, ohne sie von der Mutterlauge zu trennen, in die erkaltete Kupferchlorürlösung, die sich mit etwas Wasser und Eis in einem Gefäss von reichlich 2 Liter Inhalt befindet, unter gutem Umrühren einlaufen. Es beginnt sofort Stickstoffentwicklung und Ausscheidung von m-Chlorbenzoesäure; nach 3- bis 4stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur ist die Reaktion vollendet und die

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

m-Chlorbenzoesäure hat sich vollständig ausgeschieden. Man saugt sie ab und reinigt sie durch Umkristallisieren aus Alkohol oder durch Sublimieren.

Eigenschaften: Kleine Prismen vom Schmp. 152°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem, ferner leicht löslich in Alkohol und in Aether.

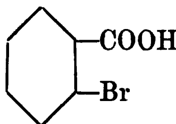
p-Chlorbenzoesäure,



Man erhitzt nach Ullmann[1]) 60 g p-Chlortoluol mit einer Lösung von 150 g Kaliumpermanganat in 3 Liter Wasser 12—15 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Dann entfärbt man die Lösung mit etwas Alkohol, filtriert das ausgefällte Mangandioxydhydrat ab und fällt die farblose Lösung mit Salzsäure. Die in weissen Flocken ausfallende Säure wird getrocknet und durch Sublimation oder Destillation gereinigt.

Eigenschaften: Glänzende Schuppen vom Schmp. 236°. Leicht löslich in Alkohol und in Aether. In Wasser, auch in siedendem, nur wenig löslich.

o-Brombenzoesäure,



o-Brombenzoesäure lässt sich nach folgender Methode von Gräbe[2]) darstellen:

60 g Kupferdrehspäne werden in einem Kolben mit 20 ccm Brom übergossen. Dazu fügt man 90 g Bromkalium, anfangs vorsichtig in kleinen Portionen unter Kühlung. Sobald alles Bromid zugegeben ist, fügt man noch 20 ccm Schwefelsäure und 20 ccm Wasser zu und kocht am Rückflusskühler, bis eine Probe der dunkelbraunen, undurchsichtigen Flüssigkeit durch Wasser weiss und vollständig gefällt wird.

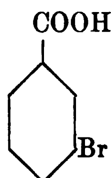
Während die Lösung noch kocht, löst man 100 g Anthranilsäure in 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure und lässt unter gutem Umrühren in die erkaltete und durch Eiszugabe auf 0° gebrachte Lösung eine Lösung von 55 g Natriumnitrit in 400 ccm Wasser einfliessen. Diese Diazolösung gibt man sofort in die erkaltete Kupferbromürlösung, die man mit etwas Wasser in einen Porzellanbecher gebracht hat, rührt

[1]) Am. Chem. J. **16** (1894) 533.
[2]) Ann. **276** (1893) 56.

tüchtig um und lässt einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Man saugt die ausgeschiedene Säure ab und kristallisiert sie aus Wasser um. Man erhält so 130 g rohe und 120 g reine o-Brombenzoesäure.

Eigenschaften: Lange farblose Nadeln vom Schmp. 150°. Leicht löslich in siedendem Wasser sowie in Alkohol, Aether und Chloroform.

m-Brombenzoesäure,

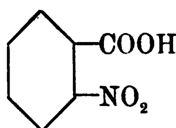


Nach Hübner[1]) werden je 6 g Benzoesäure, 8 g Brom und 40 ccm Wasser im Einschmelzrohr 12 Stunden auf 140—150° erhitzt. Das abfiltrierte Reaktionsprodukt wird verrieben, mit $^1/_2$ Liter Wasser versetzt und mit Wasserdampf destilliert, bis nahezu alles gelöst ist und keine Benzoesäure mehr übergeht. Dann wird, wenn nötig, mit Tierkohle entfärbt, heiss filtriert, abgekühlt und abgesaugt. Zur Reinigung kann man ev. das Produkt aus heissem Wasser noch einmal umkristallisieren. Die Mutterlaugen liefern beim Einengen noch eine kleine Ausbeute.

Je 6 g Benzoesäure geben 5—6 g der bromierten Verbindung.

Eigenschaften: Nadeln vom Schmp. 155°. Destilliert unzersetzt oberhalb 280°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und in Aether.

o-Nitrobenzoesäure,



I. Aus o-Nitrotoluol.

Für die Oxydation von o-Nitrotoluol zur Nitrobenzoesäure empfiehlt H. Erdmann[2]) folgendes Verfahren:

110 ccm o-Nitrotoluol werden mit 500 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,37 in einem Literkolben, der in einem gut schliessenden Stopfen einen Kühler trägt, gemischt und die Mischung 2—3 Tage lang in gelindem Sieden erhalten. Beim Erwärmen geht das Nitrotoluol rasch in Lösung. Die beim Kochen aus dem oberen Kühlerende reichlich entweichenden Stickoxyde leitet man am bequemsten in die

[1]) Ann. 143 (1867) 233.

[2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

untere Oeffnung eines Bunsenbrenners. Wenn die Oxydation vollendet ist, erstarrt der Kolbeninhalt beim Erkalten zu einer nicht mehr von Oeltröpfchen durchsetzten Kristallmasse, welche auf Asbest abgesaugt, zur völligen Reinigung in 1—2 Liter heissem Wasser suspendiert und durch Einleiten von Dampf in Lösung gebracht wird, wobei sich etwa noch anhaftende Spuren von o-Nitrotoluol rasch mit den Wasserdämpfen verflüchtigen. Beim Erkalten der filtrierten Lösung kristallisiert die o-Nitrobenzoesäure in Prismen aus.

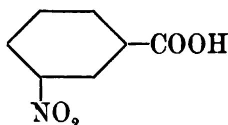
II. Aus Benzoesäure.

Die bei der Darstellung von m-nitrobenzoesaurem Baryt (s. S. 569) erhaltenen Mutterlaugen werden zur Kristallisation eingedampft, wobei sich das noch in Lösung befindliche m-Salz mit o-Salz gemischt in Warzen abscheidet. Die Ausscheidung wird auf einem Filter gesammelt und in einer Reibschale mit kaltem Wasser zerrieben. Das hierbei in Lösung gehende o-Salz fügt man der in der ursprünglichen Mutterlauge befindlichen Hauptmenge von o-nitrobenzoesaurem Baryt hinzu, verdünnt die gesättigte Lauge mit dem doppelten Volumen heissen Wassers und fällt durch Zusatz von 250 ccm konzentrierter Salzsäure.

Die Ausbeute beträgt 140 g o-Nitrobenzoesäure (aus 600 g Benzoesäure).

Eigenschaften: Farblose trikline Prismen, die bei 147° schmelzen. 1 g der Säure löst sich in 164 g Wasser vom 16,5°. Die Säure schmeckt intensiv süss und ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Ihr Bariumsalz kristallisiert mit 3 Mol. Kristallwasser in gelben, triklinen Prismen, die sich in Wasser leicht lösen.

m-Nitrobenzoesäure,



H. Erdmann [1]) empfiehlt folgendes Verfahren:

Benzoesäure wird durch Schmelzen in einem bedeckten Porzellantiegel entwässert. Nach dem Wiedererstarren pulvert man die Säure und vermischt 300 g davon mit 600 g trockenem gepulverten Kalisalpeter. Nun erwärmt man auf dem Gasofen in einer Porzellankasserolle von 2 Liter Inhalt 750 ccm konzentrierte Schwefelsäure [2]) auf 70°, löscht die

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

[2]) Die Qualität der Schwefelsäure ist hier wie bei anderen Nitrierungen von grosser Bedeutung für den glatten Verlauf der Reaktion. Am besten eignet sich Schwefelsäuremonohydrat (100 proz. Schwefelsäure). Gewöhnliche Schwefelsäure bedarf eines Zusatzes von etwa dem gleichen Volumen rauchender Säure (von 10% Anhydridgehalt).

Flammen aus und trägt das Gemisch von Benzoesäure und Kalisalpeter allmählich ein, indem man durch einen mit der Wasserturbine in Umdrehung versetzten Porzellanquirl umrührt. Hierbei findet Erwärmung statt, und man muss daher das Eintragen so regeln, dass die Temperatur nicht über 80° steigt. Nach vollendetem Eintragen zündet man die Flammen wieder an und erwärmt unter fortgesetztem Rühren so lange auf 90°, bis sich das Nitrierungsprodukt als Oelschicht auf der Oberfläche der Schwefelsäure abgeschieden hat. Beim Erkalten erstarren beide Schichten, lassen sich aber leicht voneinander trennen. Die untere, aus Kaliumbisulfat und überschüssiger Schwefelsäure bestehende wird entfernt. Den oberen Kristallkuchen wäscht man mit kaltem Wasser und unterwirft ihn der Destillation mit Wasserdampf, um etwa unverändert gebliebene Benzoesäure überzutreiben. Bei gut gelungener Operation geht nichts über. Der Rückstand wird kochend mit etwa 750 g Aetzbaryt bis zur eben alkalischen Reaktion versetzt und auf 15 Liter aufgefüllt; die Barytsalze werden durch Einleiten von Wasserdampf in Lösung gebracht. Man filtriert durch einen Heisswassertrichter, worauf sich beim Erkalten des Filtrates sofort reiner m-nitrobenzoesaurer Baryt in Nadeln ausscheidet. Die Mutterlaugen werden auf o-Nitrobenzoesäure (s. S. 568) verarbeitet.

Zur Darstellung freier m-Nitrobenzoesäure kocht man das gepulverte Barytsalz mit Salzsäure, saugt nach dem Erkalten die m-Nitrobenzoesäure ab, wäscht mit kaltem Wasser aus und kristallisiert sie aus Wasser um.

Die Ausbeute beträgt 250 g.

Zu bemerken ist, dass die käufliche aus Toluol dargestellte Benzoesäure oft sehr grosse Mengen Chlor enthält, welches bei der Nitrierung zum Teil in Form von Salzsäure entweicht. Eine solche Benzoesäure ist zur Darstellung von m-Nitrobenzoesäure ganz unbrauchbar, da die Ausbeute wesentlich von der Reinheit des Ausgangsmaterials abhängig ist.

Eigenschaften: Farblose Nadeln oder Tafeln vom Schmp. 141 bis 142°. 1 Teil der Säure löst sich in 425 Teilen Wasser von 16,5°, in 10 Teilen Wasser von 100°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Das Bariumsalz kristallisiert mit 4 Mol. Kristallwasser in glänzenden Nadeln, die in 265 Teilen kalten und in 19 Teilen siedenden Wassers löslich sind.

m-Nitrobenzoesäure schmilzt unter heissem Wasser zu einem Oel (Unterschied von p-Nitrobenzoesäure).

p-Nitrobenzoesäure,

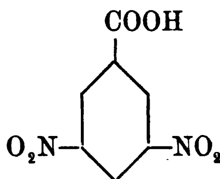


Nach Schlosser und Skraup[1]) lässt sich p-Nitrobenzoesäure aus p-Nitrotoluol unter Einhaltung folgender Arbeitsbedingungen erhalten:

50 g reines p-Nitrotoluol werden mit einem Gemisch von 250 g Chromsäure, 110 g konzentrierter Schwefelsäure und 450 g Wasser 18 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dieser Zeit ist das Toluol vollständig verschwunden und nahezu rein weisse Säure gebildet. Man saugt das Reaktionsprodukt ab, wäscht es sorgfältig aus und kristallisiert aus Eisessig um.

Eigenschaften: Blättchen (aus Wasser) vom Schmp. 238°. Wenig löslich in Wasser, Alkohol und Aether; reichlich löslich in heissem Eisessig.

3,5-Dinitrobenzoesäure,



Nach Shukoff[2]) werden 50 g Benzoesäure in 500 g konzentrierter Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten fügt man unter Kühlung in kleinen Portionen $^1/_3$ des Volumens der Schwefelsäure rauchende Salpetersäure zu. Das Reaktionsgemisch wird 8—10 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, dann 1—2 Stunden auf dem Sandbade, bis keine roten Dämpfe mehr entweichen, und nach dem Erkalten in 4 bis 5 Liter Eiswasser gegossen. Gewöhnlich zeigt die so gewonnene Säure schon ohne weitere Reinigung einen Schmelzpunkt über 200°. Sollte der Schmelzpunkt aber niedriger liegen, so kocht man die Substanz mit wenig Wasser aus, wobei die Mononitrobenzoesäure und die unveränderte Benzoesäure in Lösung gehen, und saugt die heisse Lösung ab.

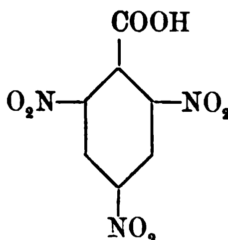
Ausbeute 40—50 g reine Dinitrobenzoesäure.

Eigenschaften: Dünne Tafeln (aus Wasser) vom Schmp. 204 bis 205°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol.

[1]) Monatsh. 2 (1881) 519.

[2]) Monatsh. 28 (1895) 1800.

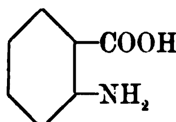
2,4,6-Trinitrobenzoesäure



Zur Darstellung werden 10 g Trinitrotoluol vom Schmp. 82° in ein Gemisch von 200 g konzentrierter Schwefelsäure und 20 g rauchender Salpetersäure langsam bis 200—210° erwärmt, dann nochmals 25 g rauchender Salpetersäure hinzugefügt und weiter noch auf 200—210° erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich die Säure aus, die mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert wird[1]).

Eigenschaften: Nadelförmige Kristalle. Die reine Säure schmilzt bei 210°, wobei sie sich unter Abscheidung von Kohlensäure zersetzt. Löslich in Alkohol und Kohlensäure.

o-Amidobenzoesäure,



Anthranilsäure.

Anthranilsäure wird technisch im grossen Maßstab aus Phtalimid dargestellt. Für das Arbeiten im Laboratorium eignet sich die folgende Patentvorschrift[2]):

1 Teil fein verteiltes Phtalimid wird in einer wässerigen Lösung von 2 Teilen Aetznatron in 7 Teilen Wasser unter Kühlung aufgelöst. Dann gibt man unter beständigem Rühren 10 Teile einer auf 5,06% NaOCl-Gehalt eingestellten Hypochloritlösung hinzu und erwärmt die Mischung einige Minuten auf etwa 80°. Bei dieser Temperatur vollzieht sich die Umsetzung rasch. Nach dem Erkalten neutralisiert man mit Schwefelsäure oder Salzsäure und fügt einen genügenden Ueberschuss von Essigsäure hinzu, wodurch sich ein grosser Teil der entstandenen Anthranilsäure kristallinisch abscheidet. Man saugt ab und wäscht mit kaltem Wasser aus. Die vereinigten Laugen versetzt man zweckmässig mit Kupferazetat, wodurch sich aus denselben schwer lösliches anthranil-

[1]) Auf Grundlage eines früheren Patentes der Firma „Griesheim Elektron" bearbeitet.
[2]) Badische Anilin- und Sodafabrik D. R.-P. 55988; Friedländer II, 545.

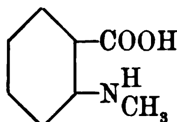
saures Kupfer abscheidet, aus dem mittels Schwefelwasserstoff die freie Säure erhalten werden kann.

Wichtig für die Erzielung einer guten Ausbeute ist, dass man genau molekulare Mengen Phtalimid und Hypochlorit aufeinander wirken lässt.

Zur Reinigung kann die erhaltene Anthranilsäure aus möglichst wenig Wasser umkristallisiert werden.

Eigenschaften: Blättchen vom Schmp. 144—145°. Sublimierbar. Die wässerige Lösung fluoresziert blau und schmeckt süss.

Methylanthranilsäure,

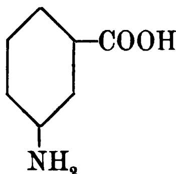


Methylanthranilsäure lässt sich nach H. Meyer[1]) in einfacher Weise so darstellen, dass man anthranilsaures Kalium in der 10fachen Menge Wasser löst und mit der berechneten Menge Jodmethyl einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Schon während des Kochens scheidet sich die Hauptmenge des Reaktionsproduktes als helles Oel ab, das beim Erkalten zu einem Kuchen erstarrt, während sich der Rest in langen Nadeln in der Flüssigkeit ausscheidet.

Das Rohprodukt wird in nicht zu wenig heissem Alkohol gelöst und vorsichtig bis zur Trübung mit warmem Wasser versetzt. Nach dem Erkalten ist dann die Lösung mit langen Nadeln des analysenreinen Reaktionsproduktes erfüllt.

Eigenschaften: Schöne Nadeln vom Schmp. 178°. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Lösungen in wässerigen Alkalilaugen fluoreszieren wunderschön blau. Beim längeren Aufbewahren wird die Substanz eigentümlich gelbgrau.

m-Amidobenzoesäure,



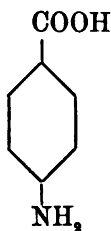
Nach Gerland[2]) wird m-Amidobenzoesäure zweckmässig in folgender Weise dargestellt: Man löst m-Nitrobenzoesäure in einem Ueberschuss von verdünntem wässerigem Ammoniak, sättigt mit Schwefel-

[1]) Monatsh. **21** (1900) 930.
[2]) Ann. **91** (1854) 188.

wasserstoff und kocht unter beständigem Zuleiten dieses Gases unter möglichstem Luftabschluss. Der Schwefelwasserstoff wird vollständig absorbiert, bis die Umsetzung vollendet ist und Schwefelwasserstoff unverbraucht entweicht. Die Lösung wird vom ausgeschiedenen Schwefel abgegossen, rasch eingedampft und mit Essigsäure versetzt. Die Amidobenzoesäure scheidet sich beim Erkalten fast vollständig und farblos aus und wird durch wiederholtes Umkristallisieren aus heissem Wasser gereinigt.

Eigenschaften: Kristalle vom Schmp. 174°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser; etwas reichlicher löslich in Alkohol, Aether und Essigester.

p-Amidobenzoesäure,



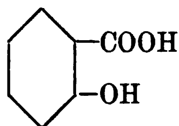
Zur Reduktion von p-Nitrobenzoesäure vermischt man nach Wilbrand und Beilstein [1]) 1 Teil dieser Säure mit etwas mehr als 2 Teilen granuliertem Zinn und übergiesst das Gemenge in einem geräumigen Kolben mit konzentrierter Salzsäure. Die Reaktion wird durch gelindes Erwärmen eingeleitet und verläuft dann in wenigen Minuten von selbst unter oft sehr stürmischem Aufschäumen der Masse. Die filtrierte Lösung im Wasserbade eingedampft liefert je nach der Konzentration farblose längliche Blätter oder Säulen von salzsaurer Amidobenzoesäure.

Zur Darstellung der freien Säure versetzt man die Lösung mit etwas überschüssigem Ammoniak und säuert mit Essigsäure an. Aus der konzentrierten Lösung scheidet sich dann die Amidobenzoesäure in haarförmigen, biegsamen Nadeln aus.

Eigenschaften: Kristallbüschel, die gewöhnlich rötlich oder gelblich gefärbt sind. Schmp. 186—187°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

[1]) Ann. **128** (1863) 261.

Salizylsäure,



Oxybenzoesäure, Acidum salicylicum, Acidum spiricum.

Die Salizylsäure ist ein Produkt der Grosstechnik.

Eigenschaften: Salizylsäure bildet leichte, weisse, nadelförmige Kristalle von süsslich-saurem, zusammenziehendem Geschmacke. Die verstäubenden Kristalle reizen die Schleimhaut der Nase heftig zum Niesen. Schmp. 156,8°. Sie sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen auf 200° unzersetzt; beim raschen Erhitzen zerfällt sie in Phenol und Kohlensäure. 1 Teil Salizylsäure löst sich in etwa 1500 Teilen Wasser von 0°, in 700 Teilen Wasser von 10°, in etwa 500 Teilen Wasser von 15°; ferner in 2 Teilen absolutem Alkohol, in 2,5 Teilen von 90%, in 2 Teilen Aether, in 80 Teilen kaltem Chloroform, in 3,5 Teilen Amylalkohol, in 60 Teilen Glyzerin, in 60—70 Teilen fettem Oel und in 80 Teilen Benzol.

Prüfung.

Reine Salizylsäure muss weiss und geruchlos sein und sich in Alkohol, sowie Aether leicht lösen.

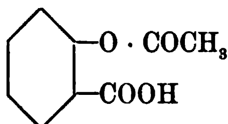
Chlornatrium, Kalziumverbindungen. Erhitzt man etwa 0,5 Salizylsäure mit einem blanken Platinblech, so entzündet sich die Säure und verbrennt mit russender Flamme ohne nennenswerten Rückstand.

Kresotinsäure. Durch einen Gehalt von Kresotinsäure wird der Schmelzpunkt erniedrigt.

Phenol und Salol. Zur Prüfung auf Phenol und Salol löst man 5 g Salizylsäure in 100 ccm Sodalösung (1:5), wobei eine völlig klare Lösung nur entsteht, wenn Salizylsäure-Phenyläther nicht vorhanden ist.

Diese Lösung schüttelt man mit 30 ccm Aether aus, hebt den Aether ab, schüttelt diese nochmals mit 30 ccm Wasser aus und lässt auf einem Uhrglas bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Bei Gegenwart von Phenol tritt der charakteristische Geruch auf. Zum Nachweis von Salol löst man ihn in Alkohol und lässt die Lösung verdunsten. Das auskristallisierende Salol lässt sich an seinem Schmelzpunkt 42—43° erkennen. Mit Eisenchlorid entsteht eine Trübung, aber keine Färbung.

Azetylsalizylsäure,



Aspirin, Acidum acetylosalicylicum.

Für die Herstellung werden 138 g Salizylsäure in 120 g Essigsäureanhydrid gelöst und 0,5 g konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt. Die Mischung wird auf 50—60° erwärmt und die Temperatur auf 90° gesteigert. Man lässt unter Rühren erkalten, saugt scharf ab, wäscht den Rückstand erst mit wenig Eiswasser und dann mit Toluol aus. Bei der Darstellung im grossen wird aus der Lauge die gebildete Essigsäure und das unverbrauchte Anhydrid abdestilliert.

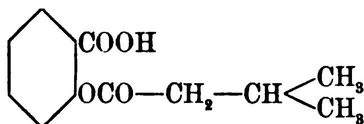
Eigenschaften: Mässig geruchlose Kristallnädelchen von schwach säuerlichem Geschmacke. Azetylsalizylsäure löst sich in 300 Teilen Wasser und in 20 Teilen Aether leicht in Alkohol. Schmp. 135°. Das Aspirin der Elberfelder Farbenfabriken schmilzt bei 137°.

Prüfung.

Salizylsäure. Die mit 22 ccm Wasser kalt bereitete Lösung darf durch einen Tropfen Eisenchloridlösung (1 : 20) nicht violett gefärbt werden.

Schwermetallsalze, Salzsäure, Schwefelsäure. Wird 1 g Azetylsalizylsäure mit 20 ccm Wasser 5 Minuten lang geschüttelt, so darf das Filtrat weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Silbernitratlösung, noch durch Bariumnitratlösung verändert werden.

Isovalerylsalizylsäure,



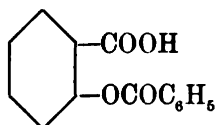
10 g Salizylsäure werden nach Einhorn und Seuffert[1]) in 15 g Pyridin und ca. 50 ccm Aether gelöst, unter Eiswasserkühlung tropfenweise mit 8,8 g Valerylchlorid versetzt, in mit Eis gekühlte konzentrierte Salzsäure eingetragen und mehrmals mit Salzsäure und Wasser gewaschen. Hierauf wird mit Soda der Aetherlösung die azylierte Säure entzogen und aus der Sodalösung die Valerylsalizylsäure durch Eisessig gefällt.

[1]) R. W. Seuffert, Dissertation, München 1910.

Die Valerylsalizylsäure kann entweder aus Benzol auf Zusatz von Ligroin oder aus verdünntem Sprit umkristallisiert werden. Mit Eisenchlorid tritt keine Farbenreaktion ein.

Eigenschaften: Geruchlose, vierseitige Blättchen, Schmp. 95°.

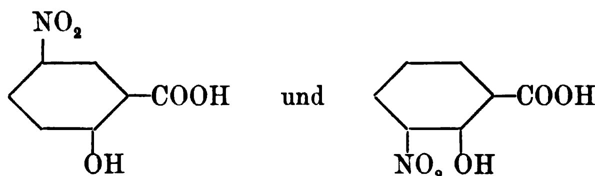
Benzoylsalizylsäure,



10 g Salizylsäure[1]) werden in 15 g Pyridin und in 50 ccm Aether gelöst und langsam unter Eiskühlung mit 10 g Benzoylchlorid versetzt. Hierauf wird in mit Eis gekühlte konzentrierte Salzsäure eingetragen, noch mehrmals mit Salzsäure gewaschen, mit Wasser durchgeschüttelt und die azylierte Salizylsäure der Aetherlösung durch mehrmaliges Ausschütteln mit Sodalösung entzogen. Säuert man den Sodaauszug mit Eisessig an, so fällt die Benzoylsalizylsäure aus, während eventuell unveränderte Salizylsäure in Lösung geht. Die Benzoylsalizylsäure kann zweckmässig aus verdünntem Sprit umkristallisiert werden. Es geschieht dieses am besten, indem man die unreine Säure in Sprit unter Erwärmen löst und so lange Wasser zusetzt, als eben in der Wärme alles gelöst bleibt. Hierauf lässt man langsam erkalten.

Eigenschaften: Benzoylsalizylsäure kristallisiert in Nadeln vom Schmp. 132°, die in Aether und Benzol leicht löslich sind.

5-Nitrosalizylsäure und 3-Nitrosalizylsäure,



Die Nitrierung von Salizylsäure wird mit sehr guter Ausbeute nach folgendem Verfahren von R. Hirsch[2]) ausgeführt:

100 g Salizylsäure werden in der Kälte in 300 g konzentrierte Schwefelsäure eingetragen; dann wird auf 0° abgekühlt und ein Gemisch von 90 g Salpetersäure (44° Bé.) und 270 g Schwefelsäure in Portionen von 5 ccm dazugegeben. Die Temperatur steigt jedesmal um 7° und soll während der Nitrierung 10° nicht übersteigen. Die suspendierte Salizylsäure geht allmählich in Lösung, und gegen Ende der Operation (das

[1]) R. W. Seuffert, Dissertation, München 1910.
[2]) Ber. **33** (1900) 3239.

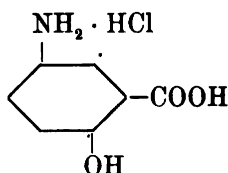
man auch daran erkennt, dass ein Zusatz der Nitriersäure keine erhebliche Temperatursteigerung mehr zur Folge hat) scheidet sich die gebildete Nitrosalizylsäure fast vollständig ab, so dass ein dicker Brei erhalten wird; denselben überlässt man zur Beendigung der Reaktion noch 1 Stunde sich selbst. Die Schwefelsäure wird dann durch Absaugen und Abpressen möglichst vollständig entfernt, der Rückstand mit 2 Liter Wasser ausgekocht, siedend heiss filtriert und das Auskochen noch einmal wiederholt.

Der Rückstand ist fast reine 5-Nitrosalizylsäure. Er wird im zehnfachen Gewicht Eisessig warm gelöst; beim Erkalten kristallisiert die Verbindung in derben, glänzenden Kristallen. Noch vor dem vollständigen Erkalten wird die Mutterlauge von den Kristallen abgegossen, und in ihr werden die aus der wässerigen Lösung beim Erkalten ausgeschiedenen Nadeln aufgelöst. In die noch warme Lösung bringt man einige Kristalle der 5-Nitrosäure und trennt wieder von der Mutterlauge, sobald neben den derben Kristallen dieser Säure feine Nadeln in grösserer Menge sich ausscheiden. Was sich dann noch ausscheidet, ist ein Additionsprodukt von 3-Nitrosalizylsäure mit Essigsäure, welches schon beim Liegen an der Luft die Essigsäure rasch verliert. Die Kristallisation aus ca. 5 Teilen Eisessig kann zur Erzielung grösserer Reinheit noch einmal wiederholt werden.

Eigenschaften: 5-Nitrosalizylsäure bildet lange Nadeln vom Schmp. 230°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem und in Alkohol.

3-Nitrosalizylsäure schmilzt, wenn sie durch längeres Erwärmen von der Essigsäure ganz befreit ist, scharf bei 144°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. In Wasser leichter löslich als die 5-Nitrosäure.

5-Amidosalizylsäure-Chlorhydrat,



m-Amidosalizylsäure.

Nach A. Fischer und Schaar-Rosenberg[1]) erhält man 5-Amidosalizylsäure in guter Ausbeute, indem man Benzalazosalizylsäure reduzierend spaltet.

[1]) Ber. **32** (1899) 81.

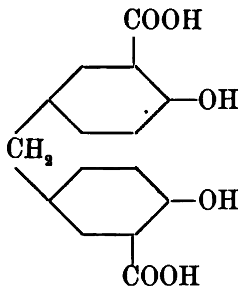
Das Lösungsgemisch von 500 g Anilinchlorhydrat, 600 g Salzsäure (spez. Gew. 1,19) und 3000 g Eis, welches die Temperatur —20° zeigt, wird allmählich mit der Lösung von 290 g Natriumnitrit in 1 Liter Wasser vereinigt. Die Diazoniumchloridlösung lässt man nach weiteren 15 Minuten, ebenfalls unter Rühren, in die Lösung von 533 g Salizylsäure und 2200 kristallisierter Soda in 10 Liter Wasser einlaufen. Das kristallinisch ausgeschiedene gelbe Natriumsalz der Azosäure wird abfiltriert, mit wenig Wasser ausgewaschen, darauf mit Wasser zu einem Brei angerührt und in die vorgewärmte Lösung von 1720 g Zinnchlorür in 3500 g Salzsäure (spez. Gew. 1,19) eingetragen. Die entfärbte, fast klare Flüssigkeit wird heiss filtriert und das Filtrat mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure versetzt. Es scheidet sich eine farblose Kristallmasse, bestehend aus einem Gemisch von salzsaurer Amidosalizylsäure und salzsaurem Anilin, aus, die von der noch warmen Lösung durch Filtration getrennt und mit verdünnter Salzsäure (1:1) ausgewaschen wird. Sie wird heiss mit 5 Liter Wasser aufgenommen; durch Zusatz des gleichen Volumens konzentrierter Salzsäure wird nunmehr fast reine, nur Spuren von Zinn enthaltende salzsaure Amidosalizylsäure abgeschieden.

Ausbeute 500 g (69% der Theorie).

Vollkommen zinnfrei lässt sich das Produkt durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff erhalten.

Eigenschaften: Weisse Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind. Konzentrierte Natriumazetatlösung erzeugt eine Fällung der freien, leicht veränderlichen Amidosalizylsäure, welche in atlasglänzenden Nadeln oder Blättchen kristallisiert, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich, auch in kaltem Wasser schwer, dagegen in heissem leicht löslich ist.

Dioxydiphenylmethandikarbonsäure,



Methylensalizylsäure.

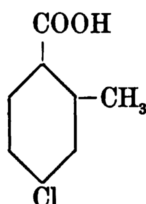
Nach einem Patent der Firma Geigy u. Comp. [1]) werden 100 g Salizylsäure mit 50 g 30proz. Formaldehydlösung und 340 ccm kon-

[1]) D. R.-P. 49970; Friedländer II, 50.

zentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1,18) so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis die feinen Nadeln der Salizylsäure sich in ein schweres, sandiges Pulver verwandelt haben. Man saugt dieses ab und reinigt es durch Auskochen mit Wasser.

Eigenschaften: Weisses Pulver, welches unter Aufschäumen bei 283° schmilzt. Kaum löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und in Aether.

p-Chlor-o-toluylsäure,

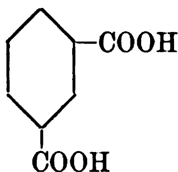


4-Chlor-2-methyl-1-benzoesäure.

Nach Claus und Stapelberg[1]) werden in einem Literkolben 22 g p-Chlor-o-tolunitril (s. dort) mit einer Lösung von 20 g Aetzkali in 250 ccm Wasser 16 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die filtrierte, gelbbraune Reaktionsflüssigkeit lässt nach dem Erkalten beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure die freie Säure ziemlich rein in weissen Flocken ausfallen. Die Säure wird mit Wasserdampf übergetrieben, vom Destillat durch Abfiltrieren getrennt und aus Alkohol umkristallisiert.

Eigenschaften: Farblose kleine Nadeln vom Schmp. 172°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem.

Isophthalsäure,



m-Phthalsäure.

Zur Darstellung grösserer Mengen von Isophthalsäure eignet sich nach Villiger[2]) am besten die von Baeyer zur Gewinnung von Terephthalsäure beschriebene Methode.

106 g m-Xylol werden in einer Retorte mit Rückflusskühler im Oelbade auf die Siedetemperatur des m-Xylols erhitzt; dazu lässt man

[1]) Ann. **274** (1893) 288.
[2]) Ann. **276** (1893) 256.

etwas mehr als 2 Moleküle mit konzentrierter Schwefelsäure getrockneten Broms langsam zutropfen. Das Reaktionsprodukt, das beim Erkalten teilweise kristallinisch erstarrt, wird ohne weitere Reinigung durch Digerieren mit einem Ueberschuss von Kaliumazetat in Alkohol (250 g Kaliumazetat in 750 g Alkohol) bei Wasserbadtemperatur in m-Xylylendiazetat übergeführt. Nach dem Erkalten wird vom abgeschiedenen Bromkalium abgesaugt, mit etwas Alkohol nachgewaschen und vom Filtrat der grösste Teil des Alkohols abdestilliert, der Rest in einer grossen Schale auf dem Wasserbade verjagt. Das zurückbleibende Xylylendiazetat (ein gelbes, fruchtartig riechendes, nicht ohne Zersetzung flüchtiges Oel), das noch mit etwas Kaliumazetat verunreinigt ist, wird mit einer Lösung von 100 g Aetznatron in $1^1/_2$ Liter Wasser übergossen und auf dem Wasserbade mit einer heissgesättigten Permanganatlösung oxydiert, bis die rote Farbe 3 Stunden lang bestehen bleibt. Hierzu sind etwa 500 g Kaliumpermanganat, gelöst in 5 Liter Wasser, notwendig. Nach Entfärbung der Flüssigkeit mit Bisulfitlösung wird das abgeschiedene Mangandioxyd auf dem Koliertuch abfiltriert, mehrmals mit heissem, sodahaltigem Wasser angerührt und wieder auf das Koliertuch gebracht. Das Filtrat wird, da das Durchlaufen des Niederschlags kaum ganz zu verhindern ist, mit Bisulfit versetzt und die Isophthalsäure mit Schwefelsäure gefällt.

Die so dargestellte Säure enthält noch beträchtliche Mengen Toluylsäure. Sie wird deshalb nach dem Absaugen und Auswaschen in gleicher Weise nochmals der Oxydation unterworfen, die in der Regel noch etwa 100 g Permanganat erfordert. (Die Isophthalsäure ist bei dieser Behandlung vollkommen beständig.)

Zur Trennung von beigemischter Terephthalsäure (herrührend von einer Verunreinigung des m-Xylols durch p-Xylol) verfährt man nach einer Angabe von Fittig[1]). Die Säure wird durch Erwärmen mit aufgeschlämmtem Bariumkarbonat in das Bariumsalz übergeführt, die Lösung filtriert, zur Staubtrockne verdampft und das fein gepulverte Salz mit kaltem Wasser ausgezogen, wobei das terephthalsaure Barium ungelöst zurückbleibt. Die durch Salzsäure gefällte Säure ist dann vollkommen rein.

Die Ausbeute beträgt im besten Fall 100% des angewandten m-Xylols.

Eigenschaften: Lange, haarfeine Nadeln (aus siedendem Wasser), die oberhalb 300° schmelzen. Sublimiert unzersetzt. 1 Teil der Säure löst sich in 460 Teilen siedenden Wassers und in 7800 Teilen Wasser von 25°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

---

[1]) Ann. **153** (1870) 268.

Anissäure,



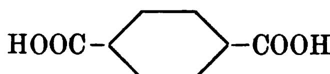
p-Methoxybenzoesäure.

Nach Gräbe[1]) werden 5 Teile p-Oxybenzoesäure mit 3,6 Teilen Aetznatron in 30 Teilen Wasser gelöst und mit $1^1/_4$ Mol. Dimethylsulfat $^1/_4$ Stunde lang geschüttelt. Zur Verseifung des gebildeten Esters wird dann unter Zusatz von 1,5 Teilen Aetznatron noch einige Zeit am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wird die Anissäure durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ausgeschieden. Zur Reinigung des Reaktionsproduktes erwärmt man mit der zehnfachen Menge Wasser und filtriert nach dem Erkalten. Alle noch beigemengte p-Oxybenzoesäure bleibt in der Mutterlauge gelöst.

Ausbeute 80—84% der Theorie.

Eigenschaften: Lange Prismen oder Nadeln vom Schmp. 184,2° (korr.). Sdp. 275—280°. Ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol, sehr leicht in Aether.

Terephthalsäure,



p-Phthalsäure.

Zur Gewinnung von Terephthalsäure geht man nach Baeyer[2]) am besten vom Paraxylol aus, verwandelt dasselbe in das Xylylendiazetat und oxydiert letzteres mit alkalischer Permanganatlösung.

100 g p-Xylol werden in einer mit aufsteigendem Kühler versehenen Retorte auf 150° erhitzt und durch Eintropfenlassen von 2 Mol. sorgfältig getrocknetem reinem Brom in p-Xylylenbromid verwandelt. Letzteres wird darauf mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Kali bei Wasserbadtemperatur bis zur Beendigung der Reaktion digeriert und das gebildete Azetat nach dem Verjagen des Alkohols ausgeäthert. Zur Oxydation, welche sehr schnell verläuft, erwärmt man das erhaltene Diazetat in einer grossen Schale auf dem Wasserbad mit 1 Liter Wasser und 500 g Natronlauge vom spez. Gew. 1,22, und trägt allmählich 4,5 Liter einer 10proz. Permanganatlösung ein. Schliesslich wird, wenn nötig, noch so viel Permanganat hinzugesetzt, dass die Flüssigkeit violett erscheint und diese Farbe auch nach 3stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade beibehält. Nach Entfernung des überschüssigen Permanganats (durch

[1]) Ann. **340** (1905) 210.
[2]) Ann. **245** (1888) 138.

Zutropfen von Alkohol) wird das abgeschiedene Mangandioxyd auf dem Koliertuch abfiltriert und wegen seiner sehr feinen Verteilung mit sodahaltigem Wasser ausgewaschen, wodurch das Durchlaufen des Niederschlages verhindert wird.

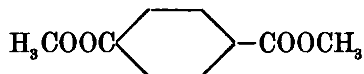
Zur Ausfällung der Terephthalsäure aus der alkalischen Lösung erwärmt man die neutralisierte Flüssigkeit zweckmässig auf dem Wasserbade und setzt dann Salzsäure in kleinen Portionen hinzu. Es scheidet sich die Terephthalsäure nämlich unter diesen Umständen in Nadeln aus, während sie sonst immer als amorphes, schwer auszuwaschendes Pulver erhalten wird.

Ausbeute 125% des angewandten p-Xylols.

Die nach dieser Vorschrift erhaltene Terephthalsäure ist mit Spuren von p-Toluylsäure verunreinigt, welche nur schwer durch Oxydation entfernt werden können. Um ganz reine Terephthalsäure zu gewinnen, ist es deshalb nötig, das p-Xylylenbromid durch Umkristallisieren (z. B. aus Chloroform) zu reinigen, oder die Terephthalsäure in ihren Dimethylester (s. unten) zu verwandeln, der wegen seiner Schwerlöslichkeit leicht zu erhalten ist. Der Dimethylester lässt sich dann in alkalischer oder saurer Lösung leicht wieder verseifen.

Eigenschaften: Farblose Nadeln, welche sublimieren ohne zu schmelzen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, in Aether und in Chloroform.

Terephthalsäure-dimethylester,



Die Veresterung von Terephthalsäure gelingt wegen der Schwerlöslichkeit dieser Verbindung nur sehr unvollkommen durch Behandlung mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff, sehr leicht dagegen nach Baeyer[1]) durch Ueberführung ins Chlorid und Einwirkung von Methylalkohol auf dasselbe.

Fein gepulverte Terephthalsäure wird mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade erwärmt bis alles gelöst ist, und die Flüssigkeit dann in überschüssigen Methylalkohol eingetragen. Das Abdestillieren des Phosphoroxychlorides ist nicht vorteilhaft, weil sich das Säurechlorid dabei bräunt und auch einen gefärbten Ester liefert, der nur durch Umkristallisieren aus Methylalkohol farblos erhalten wird, eine, wegen der Schwerlöslichkeit, unbequeme Operation.

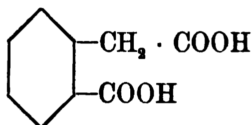
Aus dem Methylalkohol scheidet sich der Aether wegen seiner Schwerlöslichkeit fast vollständig ab, während ev. vorhandener (bei An-

[1]) Ann. **245** (1888) 140.

wendung unreiner Terephthalsäure) p-Toluylsäureester gelöst bleibt. Man wäscht mit Methylalkohol und lässt das Produkt dann an der Luft liegen, bis der Geruch nach p-Toluylsäureester, welcher den Kristallen ev. anhaftet, verschwunden ist.

Eigenschaften: Farblose und geruchlose Täfelchen vom Schmp. 140°. Löslich in ungefähr 300 Teilen heissem Wasser, fast ganz unlöslich in kaltem. Schwer löslich in heissem Methylalkohol, sehr schwer in kaltem; leichter löslich in Aethylalkohol. Ziemlich flüchtig mit Wasserdämpfen.

o-Homophthalsäure,

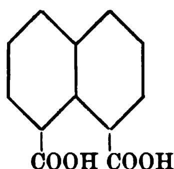


Phenylessig-o-karbonsäure.

Man erhitzt nach Wislicenus[1]) 100 g Benzylzyanid-o-karbonsäure am Rückflusskühler mit 300 ccm 20proz. Natronlauge. Hierbei entwickelt sich viel Ammoniak und aus der erkalteten Lösung fällt Salzsäure einen reichlichen kristallinischen Niederschlag, von welchem durch Eindampfen der Mutterlauge noch mehr gewonnen wird. Die rohe Säure wird durch Umkristallisieren (zuerst aus Eisessig, dann aus Wasser) gereinigt.

Eigenschaften: Kurze dicke Prismen, welche bei 175° unter Abgabe von Wasser schmelzen. Bei höherem Erhitzen zersetzt sich die Säure. Sie ist leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heissem Wasser, schwerer in Aether, unlöslich in Chloroform und Benzol.

Naphthalsäure,



Nach Gräbe und Gfeller[2]) verfährt man folgendermassen:

Man löst in einem Kolben von ca. 3 Liter Inhalt 100 g Azenaphthen unter Erwärmen in 1200 ccm Eisessig, lässt auf 80° abkühlen und fügt nun anfangs sehr allmählich unter Rühren oder Schütteln 680—700 g grob gepulvertes Natriumdichromat hinzu, indem man darauf achtet,

[1]) Ann. **233** (1886) 106.
[2]) Ber. **25** (1892) 652.

dass die Temperatur nur bis 85° steigt. Lässt die Reaktion nach, so gibt man das Dichromat schneller zu, erwärmt dann auf dem Wasserbade und erhitzt schliesslich nach 2 Stunden im Oelbade unter Rückfluss bis zum Sieden der Essigsäure. Man giesst dann den Kolbeninhalt in warmes Wasser und saugt den körnigen Niederschlag auf einem Saugfilter ab. Das abgesaugte Anhydrid kocht man mit 1200 ccm 5proz. Natronlauge, bis sich alles gelöst hat, fügt noch etwas Wasser hinzu, da das Natronsalz in überschüssiger Natronlauge schwer löslich ist, und fällt mit Salzsäure, wobei die Säure nur wenig gefärbt ausfällt. Sollte bei dem Kochen mit Natronlauge nicht alles in Lösung gehen, so oxydiert man den Rückstand nach dem Trocknen durch Erhitzen mit 2 Teilen Natriumdichromat und 4—5 Teilen Eisessig im Wasserbade. Um die Säure ganz farblos zu erhalten, kocht man sie mit 1 Teil Natriumdichromat und 2—3 Teilen Eisessig einige Stunden lang. Auch durch Kristallisation aus heisser konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) erhält man die Säure als farbloses Anhydrid (Schmp. 274° korr.).

Die Ausbeute beträgt 112—116 g Anhydrid (statt 128 g).

Als Nebenprodukt bei der Darstellung von Azenaphthenchinon (s. dort) lässt sich Naphthalsäure nach Gräbe und Gfeller[1]) in folgender Weise gewinnen:

Das bei der Digestion des rohen Azenaphthenchinons mit Sodalösung erhaltene Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert, wobei sich eine rohe, bräunlich gefärbte Naphthalsäure ausscheidet. Ferner wird der in Natriumbisulfit unlösliche Rückstand von der Darstellung des Azenaphthenchinons mit dem fünffachen seines Gewichtes Natriumbichromat und seinem zehnfachen Gewicht Eisessig 2 Stunden lang gekocht, die Masse mit Wasser verdünnt, die abfiltrierte Fällung mit heisser Sodalösung digeriert und das Filtrat ebenfalls mit Salzsäure gefällt. Die vereinigten Fällungen werden bei 60° unter Zusatz von Tierkohle in Alkohol aufgelöst; nach der Filtration wird die Hauptmenge des Alkohols im Wasserbade abdestilliert. Aus dem Rückstand scheidet sich das Naphthalsäureanhydrid ab.

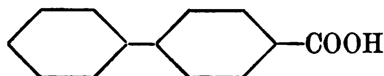
Um Naphthalsäureanhydrid in die freie Säure überzuführen, löst man es durch Kochen mit Sodalösung und fällt die Lösung nach dem Erkalten mit Salzsäure.

Eigenschaften: Lange, weisse, seidenglänzende Nadeln. Geht bei 140—150° ohne zu schmelzen in Anhydrid über, das bei 274° (korr.) schmilzt. Die Säure ist in Wasser fast unlöslich, schwer löslich in Aether, leicht in warmem Alkohol. Beim Kochen der alkoholischen Lösung geht die Säure in Anhydrid über, das sich in langen, flachen Nadeln abscheidet.

---

[1]) Ann. **276** (1893) 5.

Biphenyl-p-karbonsäure,

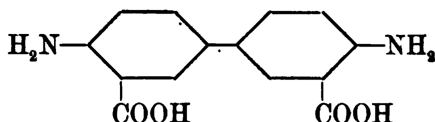


Zur Darstellung der Biphenyl-p-karbonsäure verseift man das Nitril dieser Verbindung. 10 g Biphenyl-p-karbonsäurenitril werden nach Schlenk und Weickel[1]) mit einem Gemisch von 200 g 50proz. Schwefelsäure und 150 g Eisessig 4—5 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Das oben schwimmende Oel verschwindet allmählich und es scheiden sich lange prismatische Kristalle der Säure aus. Man verdünnt dann mit Wasser, so lange noch eine Ausscheidung erfolgt und lässt erkalten. Zur Reinigung der abfiltrierten Substanz wird dieselbe in heisser verdünnter Sodalösung aufgenommen, mit Salzsäure gefällt und schliesslich aus Eisessig umkristallisiert.

Ausbeute 7—8 g.

Eigenschaften: Lange Nadeln vom Schmp. 222°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in siedendem, leicht in Alkohol und Aether. Sublimiert leicht in Nadeln.

Benzidin-o-dikarbonsäure,



Nach einer Patentvorschrift der Badischen Anilin- und Sodafabrik[2]) werden 200 g o-Nitrobenzoesäure mit 150 ccm 34proz. Natronlauge (spez. Gew. 1,3746) in einem Porzellanbecher von 1 Liter Inhalt im siedenden Wasserbade erhitzt. In die heisse Flüssigkeit trägt man allmählich 200 g Zinkstaub in kleinen Portionen ein und fährt mit dem Erhitzen fort, bis eine mit Wasser aufgekochte Probe eine farblose Lösung gibt. Dann filtriert man in eine Mischung von 300 ccm konzentrierter Salzsäure und 200 ccm Wasser und kocht auf. Beim Erkalten scheidet sich die salzsaure Benzidindikarbonsäure fast vollständig aus; man saugt sie ab und reinigt sie durch Auflösen in Ammoniak und Ausfällen mit verdünnter Essigsäure.

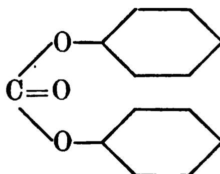
Eigenschaften: Feine Nadeln, die in Alkohol und in Aether selbst in der Siedehitze nur wenig löslich sind.

---

[1]) Ann. 368 (1909) 304.

[2]) D. R.-P. 48524; Friedländer II, 449.

Phenylkarbonat,



Kohlensäurediphenylester.

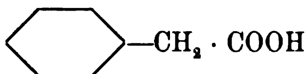
H. Erdmann[1]) empfiehlt folgende Ausführungsform einer von Hentschel[2]) stammenden Methode:

Man löst 188 g Phenol mit 80 g Aetznatron in einem Kolben von etwa $^3/_4$ Liter Inhalt in 400 ccm Wasser auf und leitet 100 g Phosgen ein. Die Lösung erwärmt sich dabei und scheidet allmählich beim Erkalten reichliche Mengen kristallinischen Phenylkarbonates aus. Man saugt ab, wäscht die Kristallmasse zur Entfernung von etwas gleichzeitig ausgefälltem Phenol mit verdünnter Natronlauge und danach mit Wasser aus und schmilzt sie in einer Porzellankelle auf dem Wasserbade. Dadurch sondert sich das dem Phenylkarbonat anhaftende Wasser ab und kann nach dem Wiedererstarren des Präparates leicht entfernt werden. Man presst das Produkt zwischen Filtrierpapier und reinigt es durch Umkristallisieren aus Alkohol oder durch Destillation.

Die Ausbeute entspricht nahezu der theoretischen und beträgt etwa 200 g.

Eigenschaften: Schneeweisse seidenglänzende Nadeln, die bei 88° schmelzen. Sdp. 301—302°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol und in Aether.

Phenylessigsäure,



Phenylessigsäure kann leicht nach einer Vorschrift von Mann[3]) und von Städel[4]) in folgender Weise dargestellt werden:

Man löst 60 g reines Zyankalium (99proz.) in 55 ccm Wasser. erwärmt die Flüssigkeit am Rückflusskühler, giesst allmählich durch die Kühlröhre ein Gemisch von 100 g Benzylchlorid und 100 g Alkohol hinzu und kocht die Mischung dann 3 Stunden lang. Die obenauf schwimmende alkoholische Flüssigkeit wird von der unteren wässerigen und dem

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.
[2]) Ber. **17** (1884) 1287; J. prakt. Chem. (2) **27** (1883) 41.
[3]) Ber. **14** (1881) 1645.
[4]) Ber. **19** (1886) 1951.

ausgeschiedenen Chlorkalium abgegossen und destilliert. Der zwischen 210 und 235° siedende Anteil (Benzylzyanid) wird dann wie folgt verarbeitet: Je 100 g werden mit 300 g einer Mischung von 3 Vol. konzentrierter Schwefelsäure und 2 Vol. Wasser zusammen in einem, mit weitem Abzugsrohr (welches zweimal rechtwinklig gebogen ist) versehenen Halbliterkolben auf freier Flamme so lange erhitzt, bis eine an der Bildung kleiner Dampfbläschen erkennbare Reaktion beginnt. Die Flamme wird nun entfernt; in wenigen Sekunden steigert sich die Reaktion bis zu stürmischer Heftigkeit, die ganze Masse gerät in starkes Sieden und stösst reichlich Dämpfe aus. Lässt man diese Dämpfe, die selbst in einem sehr langen Kühler nicht ganz zu verdichten sind, entweichen, so erleidet man einen bis zu 10% sich belaufenden Verlust. Man leitet die Dämpfe daher in kaltes Wasser, das sie vollständig zurückhält. Um ein Zurücksteigen dieses Wassers in das Reaktionsgefäss zu verhüten, wird das oben erwähnte, zweimal rechtwinklig gebogene Abzugsrohr in den einen Hals einer zweihalsigen, etwas Wasser enthaltenden Flasche so eingesetzt, dass es nicht in das Wasser eintaucht; durch den anderen Hals der Flasche ist ein mit seinem Rohre ins Wasser eintauchender Trichter einzusetzen. Auf den Trichter legt man noch eine Schale.

Wenn die Dampfentwicklung beginnt, wird das Wasser in dem Trichter hinaufgeschleudert, vor dem Verspritzen jedoch durch die aufgelegte Schale gehindert. Nachdem die erste heftige Reaktion, welche etwa 20 Sekunden lang dauert, vorüber ist, wird noch 2—3 Minuten lang mit der Flamme erwärmt, damit man sieht, ob noch eine weitere Reaktion eintritt, was dann der Fall ist, wenn man beim ersten Erwärmen die Flamme zu früh entfernt hat. Tritt keine Reaktion mehr ein, so lässt man erkalten. Die ganze Operation des Verseifens dauert in der Regel nicht 10 Minuten lang.

Wenn die Masse erkaltet ist, so wird sie mit Wasser vermischt und die nunmehr vorhandene Phenylessigsäure durch Waschen mit kaltem Wasser von Schwefelsäure befreit. Aus den sauren Waschwässern scheidet sich in der Regel noch eine kleine Menge schön kristallisierter Phenylessigsäure aus, eine grössere Menge kann ihnen durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden. Die so gewonnene Phenylessigsäure enthält entweder gar kein oder nur wenig Phenylazetamid.

Wesentlich für das Gelingen des Versuches ist, dass die Reaktion der Schwefelsäure mit dem Benzylzyanid recht heftig ist. Erhitzt man anfänglich nicht lange oder nicht hoch genug, so verläuft die Reaktion langsam; es tritt dann beim wiederholten Erhitzen eine zweite Reaktion ein, aber es bildet sich eine grössere Menge Phenylazetamid.

Die bei der ersten heftigen Reaktion entweichenden Dämpfe sind ausser Wasser fast nur Benzylzyanid; sie verdichten sich im vorgelegten

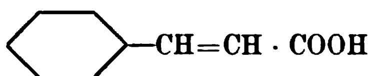
der Lösung darf, mit Salzsäure angesäuert und mit Soda wieder alkalisch gemacht, Permanganatlösung nicht mehr entfärben.

Man trennt im Scheidetrichter vom Quecksilber, neutralisiert mit Salzsäure, filtriert, säuert mit ca. 15 ccm konzentrierter Salzsäure an und äthert aus. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Aethers hinterbleibt eine fast reine Säure, die man, wenn nötig, aus Wasser umkristallisiert. Die erst ölige Abscheidung erstarrt beim Kühlen und Reiben.

Ausbeute 12 g.

Eigenschaften: Lange Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. 48,7°. Sdp. 279,8° (Thermometer im Dampf). Löslich in 168 Teilen Wasser von 20°, viel löslicher in heissem Wasser und noch löslicher in Alkohol.

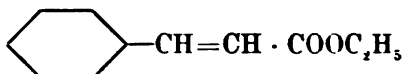
Zimtsäure,



Nach einem Verfahren von Tiemann und Herzfeld[1]) werden 20 g Benzaldehyd und 30 g Essigsäureanhydrid, beides frisch destilliert, mit 10 g gepulvertem, frisch entwässertem Natriumazetat im Oelbade von 180° am Rückflusskühler, der mit einem Chlorkalziumrohr verschlossen ist, 16 Stunden lang gekocht. Dann giesst man die noch heisse Masse in die 4—5fache Menge Wasser, treibt mit Wasserdampf den noch unveränderten Benzaldehyd und die Essigsäure vollständig über, neutralisiert den Rückstand heiss mit Kristallsoda und filtriert heiss durch ein angefeuchtetes Faltenfilter von öligen Schmieren ab. Die Zimtsäure wird dann heiss mit Salzsäure gefällt. Nach dem Erkalten saugt man ab, kristallisiert aus Wasser um und trocknet (mehrere Tage) im Vakuum über Schwefelsäure.

Eigenschaften: Monokline Säulen (aus Alkohol) vom Schmp. 133°. Sdp. 300° (korr.). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Reichlich löslich in Alkohol und Chloroform.

Zimtsäureäthylester,



Für eine sehr gute von Claisen[2]) stammende Methode gibt H. Erdmann[3]) folgende Ausführungsform an:

[1]) Ber. 10 (1877) 68.

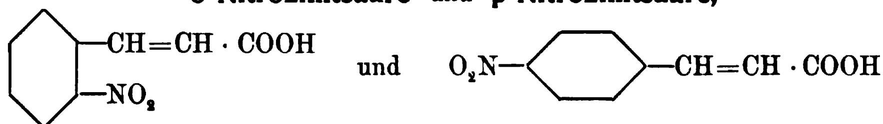
[2]) Ber. 23 (1890) 976; D. R.-P. 53671.

[3]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

In einem Literkolben werden 500 g reiner, trockener Essigester mit 23 g sehr fein zerschnittenem Natrium versetzt. Zu dieser Mischung lässt man unter äusserer Kühlung aus einem Tropftrichter 106 g Benzaldehyd zulaufen. Es findet schwache Reaktion statt. Wenn aller Benzaldehyd zugetropft ist, schwimmt nur noch sehr wenig Natrium auf dem Gemisch. Wenn das Metall fast völlig verschwunden ist, werden 60 g Eisessig langsam zugefügt und hierauf 500 ccm Wasser. Alsdann wird das Ganze in einen Scheidetrichter gebracht, die sich unten absetzende Lösung von Natriumazetat entfernt und das überstehende Gemisch von Essigester und Zimtester noch zweimal mit je $^1/_2$ Liter Wasser gewaschen. Nachdem noch mit Chlorkalzium getrocknet ist, wird rektifiziert. Bis 110° gehen etwa 300 g Essigester über, dann folgt wenig Benzaldehyd und schliesslich bei 260—275° 112 g fast reiner Zimtester.

Eigenschaften: Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp. 271°. Erstarrt in der Kälte und schmilzt dann bei 12°.

o-Nitrozimtsäure und p-Nitrozimtsäure,



Durch Nitrierung von Zimtsäure erhält man ein Gemisch der o- und p-Verbindung. Die Trennung der beiden Isomeren geschieht am besten auf dem Umweg über ihre Aethylester.

Man trägt nach Müller[1]) im Laufe 1 Stunde unter beständigem Umrühren 50 g sehr fein gepulverte Zimtsäure in die fünffache Menge auf 0° abgekühlter rauchender Salpetersäure vom spez. Gew. 1,48. Die erhaltene teigige Masse wird mit ungefähr dem zehnfachen Volumen Eiswasser verdünnt, die milchige Flüssigkeit auf einem Trichter abgesaugt und so lange mit Wasser nachgewaschen, bis im ablaufenden Filtrat keine Salpetersäure mittels Indigo mehr nachweisbar ist. Die auf Tontellern getrocknete Masse besitzt schwach gelbliche Farbe.

Ausbeute 62 g (statt theoretisch 65 g).

Die gut getrocknete Substanz wird in 8 Teilen absoluten Alkohols suspendiert und in die Flüssigkeit ein rascher Strom von Chlorwasserstoff eingeleitet. Der Alkohol erhitzt sich zum Sieden und nach 1 Stunde ist alles in Lösung gegangen. Beim Erkalten scheidet sich die Hauptmenge des Esters der p-Nitrozimtsäure in schönen gelblichweissen Nadeln ab. (Schmp. 137°.) Man destilliert einen Teil des Alkohols vom Filtrat ab und überlässt den Rest der freiwilligen Verdunstung. Anfangs kri-

[1]) Ann. **212** (1882) 124.

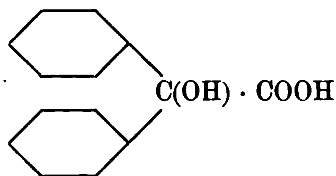
Man übergiesst 60 g i-Mandelsäure und 120 g kristallisiertes Cinchonin mit 3 Liter Wasser und erhitzt die Mischung 1 Stunde lang unter recht häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade. Man lässt langsam erkalten, über Nacht stehen und filtriert am andern Tag die klare Flüssigkeit, aus der sich neben etwas überschüssigem Cinchonin geringe Mengen harzig öliger Produkte vorfinden. Verfügt man bereits über eine geringe Menge von d-mandelsaurem Cinchonin, so trägt man in die klare Lösung einige Kriställchen davon ein und lässt an einem kühlen (6—8°) Ort einige Tage zur Ausscheidung des d-mandelsauren Salzes stehen.

Hat man keine Impfkristalle zur Verfügung, so kann man sich dadurch behelfen, dass man in einem Teil der Lösung durch Zusatz einer nicht zu grossen Menge konzentrierter Chlornatriumlösung eine reichliche, schön ausgebildete Kristallisation von salzsaurem Cinchonin hervorruft. Die so erhaltenen Kristalle wirken, in die Hauptmenge der Lösung eingetragen, wie Impfkristalle von d-mandelsaurem Cinchonin, und zwar wohl infolge der Adsorption geringer Spuren von d-mandelsaurem Salz. Bei längerem Stehenlassen der Flüssigkeit ist die Ausbeute erheblich; man erhält aus 60 g i-Mandelsäure ca. 80 g rohes d-mandelsaures Salz. Zur Erzielung völliger Reinheit muss das Salz wenigstens zweimal aus Wasser umkristallisiert werden. Man erhitzt zu diesem Zweck je 120 g mit 3 Liter Wasser in der oben beschriebenen Weise, lässt erkalten und impft mit Kristallen. Beim Auflösen des Cinchoninsalzes beobachtet man meist eine durch Hydrolyse bewirkte geringe Abscheidung von freiem Cinchonin.

Die Gewinnung der freien d-Mandelsäure geschieht durch Zersetzen des Cinchoninsalzes mit Ammoniak, Abfiltrieren des Cinchonins, Ansäuern der Lösung und Ausschütteln der Säure mit Aether.

Eigenschaften: Tafelförmige, monoklin-hemiëdrische Kristalle vom Schmp. 133,8°. 100 g Wasser lösen bei 24,2° ca. 11 Teile der Säure. In Chloroform leichter löslich als i-Mandelsäure.

Benzilsäure,



Für die Darstellung von Benzilsäure ist nach H. v. Liebig[1]) folgendes Verfahren am vorteilhaftesten:

Zu 100 g Benzil werden in einem Rundkolben zunächst 100 g

[1]) Ber. **41** (1908) 1644; s. auch E. Fischer, Anleitung z. Darst. org. Präparate.

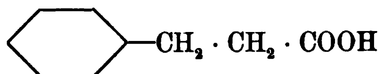
Kaliumhydroxyd und 200 g Wasser, nach der Auflösung des Kalis noch 200 g Alkohol hinzugefügt. Der Kolben wird auf ein kochendes Wasserbad gesetzt und vor Beginn des Siedens der Flüssigkeit an noch 10 bis 12 Minuten (nicht länger!) auf dem Wasserbade gelassen, dann wird der ziemlich stark wallende, bereits mit Kristallen durchsetzte Inhalt in ein Becherglas gegossen. Nach einigen Stunden wird der Kristallbrei auf einem gehärteten Filter abgesaugt, mit wenig Alkohol gewaschen, dann vom Filter herabgenommen und mit 150—200 g Alkohol in einem Stutzen kalt gut verrührt; dann wird nochmals scharf abgesaugt und in kaltem Wasser (1—2 Liter) gelöst. Die filtrierte Lösung (auf etwa 2 Liter ergänzt) wird in einer Schale zum Kochen gebracht und mit verdünnter kochender Schwefelsäure versetzt. Die Benzilsäure scheidet sich zum Teil in krümeliger Form, zum Teil in Nadeln aus. Das Erzeugnis ist benzoesäurefrei.

Ausbeute 90—95%.

Zum Umkristallisieren eignet sich kochendes Benzol besser als Wasser. In den alkoholisch-alkalischen Filtraten sind noch 3—5 g Benzilsäure enthalten, die man gewinnen kann, indem man den grössten Teil des Alkohols abdestilliert — am Aufhören des starken Wallens bemerkbar —, die Lösung wieder stehen lässt und die ausgeschiedenen Kristalle wie oben behandelt.

Eigenschaften: Farblose, monokline Prismen vom Schmp. 150°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser sowie in Alkohol und Aether. Die Säure löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit prachtvoll entwickelter Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser wieder verschwindet.

Hydrozimtsäure,



β-Phenylpropionsäure.

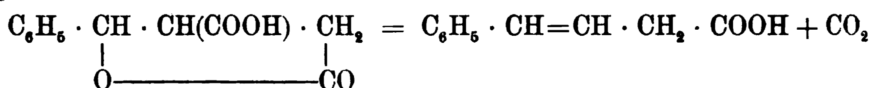
Die Reduktion der Zimtsäure führt man nach Henle[1]) zweckmässig in folgender Weise aus:

In ca. 75 ccm Wasser löst man 4 g Aetznatron und 15 g mit etwas Wasser angerührte Zimtsäure unter Erwärmen auf und trägt dann bei Zimmertemperatur unter kräftigem Rühren mit der Turbine in einem starkwandigen Gefäss (Stutzen oder Pulverflasche) allmählich 300 bis 350 g frisches $2^1/_2$proz. Natriumamalgam in kleinen Stücken ein. Gegen Ende der Reaktion tritt lebhafte Wasserstoffentwicklung auf. Eine Probe

[1]) Anleitung f. d. org. präp. Praktikum. Leipzig 1909. Akad. Verlagsgesellschaft.

aber wird die Reaktion heftiger, und sobald die Temperatur 300° erreicht hat, destilliert rein gelbes Oel über, welches in der Vorlage rasch erstarrt. In der Retorte hinterbleibt nur noch ein kleiner kohliger Rückstand. Das Destillat löst man in Natronlauge, sättigt die Lösung mit Kohlensäure. filtriert von dem ausgeschiedenen kristallinischen Körper ab und fällt das Produkt mit Salzsäure. Die Phenylisokrotonsäure scheidet sich kristallinisch aus und wird durch Umkristallisieren aus viel siedendem Wasser oder aus wenig warmem Schwefelkohlenstoff gereinigt.

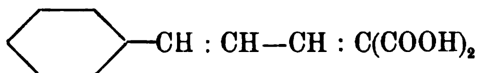
Der Vorgang lässt sich durch folgende Reaktionsgleichung wiedergeben:



Ein Teil der gebildeten Phenylisokrotonsäure zerfällt in αNaphthol und Wasser: $C_{10}H_{10}O_2 = C_{10}H_8O + H_2O$. Das α-Naphthol wird vor der Fällung der Säure aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure abgeschieden.

Eigenschaften: Lange dünne Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. 86°. Wenig löslich in siedendem Wasser, fast ganz unlöslich in kaltem. Leicht löslich in Aether, Alkohol und Schwefelkohlenstoff.

Cinnamyliden-malonsäure,



Nach einer Vorschrift von Liebermann [1]) verfährt man zur Darstellung der Cinnamylidenmalonsäure folgendermassen:

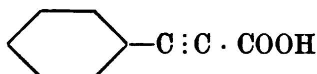
Eine Mischung von je 200 g Malonsäure, Zimtaldehyd und Eisessig wird 9 Stunden lang auf einem schwach siedenden Wasserbade, gegen Licht geschützt, erwärmt. Die alsdann zu einem Brei erstarrte Masse wird abgesaugt und mit etwas Chloroform nachgewaschen. Das Rohprodukt (210 g) wird aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Aus der Mutterlauge vom Rohprodukt lässt sich nach Thiele und Meisenheimer [2]) noch dadurch eine reichliche Menge der Verbindung erhalten, dass man ihr soviel Essigsäureanhydrid zusetzt, als dem bei der Kondensation gebildeten Wasser entspricht, und sie dann längere Zeit in der Kälte stehen lässt. Es scheidet sich dann noch eine beträchtliche Menge Cinnamylidenmalonsäure ab.

Ausbeute 70—80% der Theorie.

[1]) Ber. **28** (1895) 1439.
[2]) Ann. **306** (1899) 252.

Eigenschaften: Tief zitronengelbe Nadeln (aus Alkohol), die bei 208° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen. Wandelt sich im Sonnenlicht in eine isomere, farblose Säure um.

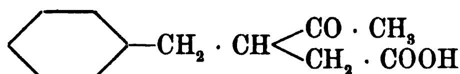
Phenylpropiolsäure,



Phenylpropiolsäure wird durch Behandeln von Phenyldibrompropionsäureäthylester mit Aetzkali erhalten. Den genannten Säureester stellt man dar, indem man zu einer kalten ätherischen Lösung von Zimtsäureester 1 Mol. Brom fügt. Die Behandlung mittels Alkali geschieht nach folgender, von Liebermann und Sachse[1]) etwas modifizierten Methode Perkins[2]): Man trägt in eine Lösung von 25 g Aetzkali in Alkohol 25 g Dibromester ein und erhitzt auf dem Wasserbade 4 Stunden am Rückflusskühler. Dann destilliert man den Alkohol ab und versetzt den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure. Die ausgeschiedene Phenylpropiolsäure löst man in Soda, fällt noch einmal mit verdünnter Schwefelsäure, breitet die noch nicht ganz feste Phenylpropiolsäure auf verglühtem Porzellan aus, und kristallisiert sie, nachdem sie hart geworden, aus heissem Wasser um. Man erhält die Säure so in schönen Nadeln und in guter Ausbeute.

Eigenschaften: Trimetrische Prismen, die bei 136—137° (unter Wasser gegen 80°) schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Sublimierbar.

β-Benzyllävulinsäure,



Nach Erdmann[3]) verfährt man folgendermassen:

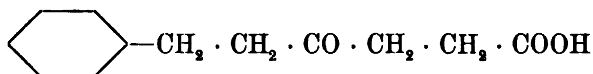
50 g β-Benzallävulinsäure werden in einem starkwandigen Kolben von mindestens 1 Liter Inhalt in 300 ccm heissen Wassers suspendiert und 2 Tage lang mit 560 g 10proz. Natriumamalgam behandelt. Durch allmählichen Zusatz von verdünnter Salzsäure (250 ccm konzentrierter Säure auf 250 ccm Wasser) sorgt man dafür, dass die Flüssigkeit nie alkalische Reaktion annimmt: tritt das ein, so entweicht plötzlich unter Bildung eines dicken, leicht übersteigenden Schaumes viel Wasserstoff in Gasform und die schon gebildete Benzyllävulinsäure wird durch den noch in Reaktion tretenden Wasserstoff leicht verändert. Sobald daher die

[1]) Ber. **24** (1891) 4113.
[2]) J. Chem. Soc. **45** (1884) 172.
[3]) Ann. **254** (1889) 202.

Flüssigkeit sich zu klären beginnt unter Bildung organischer Natriumsalze, setzt man Salzsäure zu, dadurch tritt zuerst eine dicke, weisse Trübung ein; allmählich setzt sich die ausgeschiedene Säure in Oelform ab, anfangs am Boden des Gefässes, bei zunehmender Konzentration der Salzlösung an der Oberfläche der Flüssigkeit. Sobald alles Amalgam und die angegebene Menge verdünnter Salzsäure eingetragen ist, giesst man vom Quecksilber ab, bringt in die Flüssigkeit Eis und macht mit Natriumkarbonat alkalisch, wobei eine geringe Menge einer schmierigen, im wesentlichen aus Benzylvalerolakton bestehenden Masse hinterbleibt. Man filtriert, schüttelt das Filtrat zur Entfernung geringer Mengen Benzylvalerolakton einmal mit Aether aus und säuert, ohne den Aether aus der wässerigen Flüssigkeit zu verjagen, mit Salzsäure an. Die β-Benzyllävulinsäure fällt dabei als Oel aus, welches schnell zu schönen weissen kristallinischen Massen erstarrt. Die Ausbeute beträgt 48 g bei 80° schmelzender Säure. Man reinigt die Säure durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol. Schon beim ersten Umkristallisieren steigt der Schmelzpunkt, der durch geringe Verunreinigungen sehr stark herabgedrückt wird, um 15—16°, um sich dann nur noch wenig zu ändern.

Eigenschaften: Die Säure kristallisiert in ganz reinem Zustand in 1—2 cm langen, derben, glänzenden Nadeln vom Schmp. 98 bis 99° (korr.). Im Vakuum fast unzersetzt destillierbar.

δ-Benzyllävulinsäure,



Nach Erdmann[1]) werden 30 g δ-Benzallävulinsäure in 300 ccm heissem Wasser suspendiert und in einem starkwandigen, mindestens 1 Liter fassenden Kolben auf dem Wasserbade 4—5 Stunden lang mit 10proz. Natriumamalgam behandelt. Man trägt ziemlich rasch in grossen Portionen 560 g Amalgam ein und sorgt durch wiederholten Zusatz von verdünnter Salzsäure (ein Gemisch von 250 ccm konzentrierter Säure mit 250 ccm Wasser) dafür, dass die Flüssigkeit stets sauer bleibt und die entstehenden organischen Natriumsalze zersetzt werden. Nach Beendigung der Reduktion wird die Flüssigkeit mit gepulverter kristallisierter Soda in der Kälte bis zur alkalischen Reaktion versetzt, vom Quecksilber getrennt, einmal mit Aether ausgeschüttelt, um eine kleine Menge nebenbei entstandenen Laktons wegzunehmen, und mit Schwefelsäure versetzt. Die Säure fällt zuerst ölig aus, erstarrt aber sehr rasch kristallinisch. Das Rohprodukt beträgt 50 g. Dasselbe schmilzt bei 78—84°. Gereinigt wird

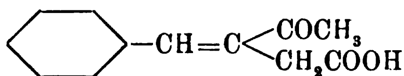
[1]) Ann. **254** (1889) 202.

die Säure durch wiederholtes Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol oder Wasser.

Die Reduktion der δ-Benzallävulinsäure erfolgt bedeutend rascher als die der β-Säure. Lässt man die Einwirkung des Amalgams zu langsam vor sich gehen oder wendet man ein schwächeres Amalgam an, so ist die Ausbeute quantitativ wie qualitativ geringer, das Reaktionsprodukt ist mit einer über 200° schmelzenden Säure verunreinigt, auch bildet sich mehr δ-Benzylvalerolakton.

Eigenschaften: Lange glänzende Nadeln vom Schmp. 89°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Schwefelkohlenstoff. Schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser.

β-Benzallävulinsäure,



Nach Erdmann [1]) verfährt man folgendermassen:

Man mischt in einem Kolben 212 g Benzaldehyd durch kräftiges Umschütteln mit 164 g frisch geschmolzenem und noch heiss zerriebenem Natriumazetat, gibt 232 g Lävulinsäure hinzu und erhitzt am Rückflusskühler über freier Flamme. Das Azetat löst sich sehr schnell unter Bildung von viel freier Essigsäure, während gleichzeitig eine kräftige Kohlensäureentwicklung stattfindet. Man erhält 3—6 Stunden im schwachen Sieden; die Kohlensäureentwicklung lässt nach einiger Zeit nach und hört schliesslich ganz auf, wodurch das Ende der Reaktion angezeigt wird. Der dunkel gefärbte, flüssige Kolbeninhalt wird noch heiss der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei geringe Mengen von unverändertem Benzaldehyd und viel freie Essigsäure übergehen. Die Wasserdampfdestillation ist so zu leiten, dass das Volumen des Kolbeninhaltes nicht wesentlich zunimmt. Ist die Hauptmenge der Essigsäure übergegangen, so giesst man die zurückgebliebene dickflüssige Masse noch warm unter Umrühren in dünnem Strahl in 4 Liter heissen Wassers. Nach dem Erkalten wird die farblose Lösung, welche das β-benzallävulinsaure Natrium enthält, von dem sehr reichlich ausgeschiedenen hellgelben Harz abfiltriert und mit Salzsäure versetzt. Dabei fällt die β-Benzallävulinsäure zunächst als Oel, erstarrt aber beim Stehen und Reiben mit einem Glasstab, schneller auf Zusatz einiger Kriställchen der reinen Säure, völlig. Nach einiger Zeit hat sich die Säure in weissen kleinen Kristallen am Boden des Gefässes in Menge abgesetzt und wird durch Dekantieren und Absaugen von der Lauge getrennt. Durch Bildung der erwähnten harz-

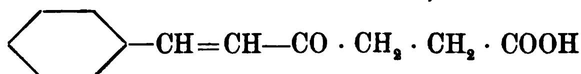
[1]) Ann. **254** (1889) 187.

artigen Produkte leidet die Ausbeute natürlich ganz beträchtlich: direkt erhält man nicht viel mehr als 50 g β-Benzallävulinsäure. Durch Auskochen des Harzes mit Wasser, welches mit Soda alkalisch gemacht ist, und Ansäuern des Filtrates werden weitere Mengen Benzallävulinsäure gewonnen, ebenso durch Eindampfen der Mutterlaugen, so dass sich die Gesamtausbeute auf 80 g stellt. Unterlässt man die Destillation mit Wasserdampf und giesst das Reaktionsprodukt sofort in heisses Wasser, so ist die direkte Ausbeute an Benzallävulinsäure geringer, weil infolge der Anwesenheit von viel Essigsäure mehr Benzallävulinsäure in das Harz und in die Mutterlauge geht.

Zur völligen Reinigung kristallisiert man die β-Benzallävulinsäure aus heissem Wasser oder aus Chloroform — mit oder ohne Zusatz von Ligroïn — um.

Eigenschaften: Sehr schöne, weisse, spiessige Kristalle (aus Wasser) oder kompakte weisse Kriställchen (aus Chloroform) vom Schmp. 125°. (Geringe Verunreinigungen erniedrigen den Schmelzpunkt beträchtlich.) Leicht löslich in Chloroform und Alkohol, unlöslich in Ligroin. 5 g der Substanz lösen sich in 200 Teilen kochenden Wassers. Beim Eindampfen der Lösung zur Trockene (auf dem Wasserbade) und beim Erhitzen der festen Substanz auf 100° tritt unter Braunfärbung teilweise Zersetzung ein.

δ-Benzallävulinsäure,



Die δ-Benzallävulinsäure bildet sich aus Benzaldehyd und lävulinsaurem Natrium in wässeriger Lösung, wenn man die verdünnte etwas freies Natriumhydroxyd enthaltende Lösung erwärmt. Die einzige Schwierigkeit ist dabei nach Erdmann[1]), dass sich die Säure unter den Bedingungen ihrer Bildung sehr leicht weiter verändert. Dies wird nach dem folgenden Verfahren vermieden:

Je 20 ccm Benzaldehyd ($^1/_5$ Mol.) werden in einem Zweiliterkolben mit 200 ccm 96proz. Alkohol gelöst; dazu gibt man 22 ccm geschmolzene Lävulinsäure ($^1/_5$ Mol.) und 500 ccm siedend heisses Wasser; unter Umschütteln lässt man zuletzt 100 ccm 12proz. Natronlauge ($^3/_{10}$ Mol.) zufliessen. Schon beim Zusammengeben der Flüssigkeiten tritt klare Lösung ein. Während man nun diesen Kolben auf dem Wasserbade erhitzt, wird ein zweiter in derselben Weise beschickt.

Die Reaktion verläuft sehr schnell; bei einzelnen Kolben ist sie schon nach zweiminutenlangem Erhitzen beendet. Der rasche Verlauf ist

[1]) Ann. 258 (1890) 129.

wesentlich dadurch bedingt, dass das angewendete Wasser siedend heiss, die Natronlauge kohlensäurefrei und genau von der angegebenen Konzentration ist.

Zeigt das Klarbleiben einer herausgenommenen Probe beim Abkühlen das Ende der Reaktion an, so giesst man den Kolbeninhalt mittels eines sehr grossen Trichters durch eine Kühlschlange aus Bleirohr, welche sich in einem mit Eis angefüllten Fasse befindet. Die Flüssigkeit fliesst unten kalt ab in ein grösseres Gefäss, in welches man jedesmal vor dem Aufgiessen eines Kolbeninhaltes 100 ccm verdünnte Salzsäure gegeben hat.

Die Säure scheidet sich zuerst milchig ab, wird dann rasch kristallinisch, ist aber noch gelblich gefärbt, fühlt sich klebrig an und riecht nach Benzaldehyd. Letzterer muss schnell entfernt werden, damit er nicht durch Oxydation in Benzoesäure übergeht, welche von der Benzallävulinsäure schwer zu trennen ist.

Zu diesem Zwecke wird die ausgefällte Säure, nachdem 20 bis 30 Kolben beschickt und verarbeitet sind, was etwa 2—3 Stunden in Anspruch nimmt, auf einem Koliertuche gesammelt, in einen grossen Kolben gefüllt und der Benzaldehyd mit Wasserdämpfen abgeblasen. Darauf wird die Säure in einen Holzbottich mit 20—30 Liter heissem Wasser übergossen, durch Einleiten von Wasserdampf in Lösung gebracht und der Rückstand nochmals mit so viel Wasser ausgekocht, dass die vereinigten Filtrate (je nachdem 400 oder 600 ccm Benzaldehyd verarbeitet sind) 30 bzw. 45 Liter ausmachen. Es bleibt dabei ein in Wasser unlösliches, fast farbloses, in Alkalien lösliches Harz zurück.

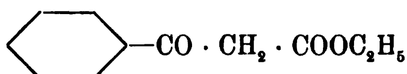
Aus der heissen wässerigen Lösung scheidet sich die Säure beim Erkalten zuerst in Oeltröpfchen ab, welche der Flüssigkeit ein milchiges Aussehen geben. Dieselben erstarren allmählich teils zu blätterigen, teils zu nadelförmigen Kristallen vom Schmp. 116—120°. Die Ausbeute an einmal umkristallisierter Säure beträgt 26% der Theorie. Das Produkt ist jedoch noch durch eine Spur von Benzalangelikalakton verunreinigt und löst sich deshalb nicht klar in kohlensaurem Natrium auf. Zur Abscheidung dieses Laktons wird die Säure in der berechneten Menge kohlensauren Natriums heiss gelöst. Die konzentrierte Lösung ist namentlich in der Hitze klar, aber nach dem Verdünnen mit Wasser trübt sie sich merklich und allmählich scheiden sich seideglänzende Kriställchen aus. Das Lakton bildet sich nur in ganz geringer Menge; aus je 300 g Säure erhält man nur etwa 1 g davon.

Aus der filtrierten Lösung des Natriumsalzes wird die Säure wieder durch Salzsäure gefällt und nochmals aus Wasser umkristallisiert.

Eigenschaften: Die δ-Benzallävulinsäure kann ein sehr verschiedenes Aussehen zeigen. In noch nicht völlig reinem Zustand scheidet sie sich gewöhnlich in Blättchen ab, während die ganz reine Säure meist

weisse kompakte Nädelchen bildet, denen sich aber regelmässig auch blätterige Kriställchen zugesellen. Schmelzpunkt beider Formen 120°. 1 Teil löst sich in 85 Teilen Wasser von 100°, in 1800 Teilen von 13°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Ligroin.

Benzoylessigester,



Benzoylessigester wird dargestellt durch Spaltung von Benzoylazetessigester. Diese Spaltung ist nach Claisen[1]) am glattesten mit 8 bis 10proz. wässerigem Ammoniak zu bewirken.

Man löst Benzoylazetessigester (s. dort) in der 2—3fachen Gewichtsmenge wässerigem 8—10proz. Ammoniak auf. Zunächst entsteht beim Schütteln eine klare Lösung, aber nach ganz kurzer Zeit fällt unter spontaner Erwärmung ein Oel aus, das aus fast reinem Benzoylessigester besteht.

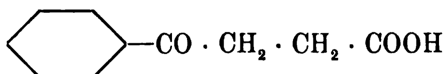
Man kann auch von dem rohen, bei der Darstellung des Benzoylazetessigesters entstehenden Natriumsalz ausgehen, indem man dasselbe zu je 40 g in 100 ccm Wasser löst und 9 g Salmiak und 25 ccm 10proz. Ammoniak zufügt. Die rasch sich trübende Flüssigkeit wird unter öfterem Umschütteln 5—10 Minuten auf dem Wasserbade auf 35—40° erwärmt.

Man äthert aus, wäscht den Auszug mit Wasser, trocknet über Chlorkalzium, destilliert den Aether ab und rektifiziert den Rückstand im Vakuum, wobei fast alles innerhalb 6—8° übergeht (unter 18 mm Druck bei 159—165°). Die erhaltene Substanz ist rein.

Aus 424 g rohem Natriumsalz des Benzoylazetessigesters (das aus 200 g Azetessigester zu erhalten ist) resultieren 190—200 g Benzoylessigester.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, die unter 11 mm Druck bei 147—149° unzersetzt destilliert. Die Lösung in verdünntem Alkohol wird durch Eisenchlorid violettrot gefärbt.

β-Benzoyl-propionsäure,



Bernsteinsäureanhydrid kondensiert sich mit Benzol in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid. Die Reaktion wird nach H. Erdmann[2]) folgendermassen ausgeführt:

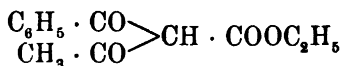
[1]) Ann. **291** (1896) 70.
[2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

Man beschickt einen Glaskolben von 2 Liter Inhalt mit 1 kg reinem Benzol, 100 g Bernsteinsäureanhydrid und 150 g wasserfreiem Aluminiumchlorid, und lässt diese Mischung ruhig stehen. Es beginnt alsbald eine lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung, die nach 4 Tagen beendet ist. Man gibt nun die bräunliche Mischung in kleinen Portionen in etwa 5 Liter Wasser, die sich in einem Porzellantopf oder Tontopf befinden und durch ein Rührwerk kräftig durchgerührt werden. Von Zeit zu Zeit setzt man etwas Salzsäure zu, bis die Aluminiumverbindung vom Wasser, die gebildete Ketonsäure vom Benzol gelöst ist und die Benzolschicht sich glatt vom Wasser scheidet. Man trennt die dunkelrote Benzolschicht mit Hilfe eines Scheidetrichters von der grünlich gefärbten wässerigen Flüssigkeit und schüttelt das Benzol mehrmals mit kleinen Mengen Sodalösung aus, wobei darauf zu achten ist, dass kein zu grosser Ueberschuss von Soda verwendet wird, da sich sonst Emulsionen bilden und das Benzol sich nicht mehr so leicht von der alkalischen Flüssigkeit trennt. Die schwach alkalischen Lösungen werden mit Salzsäure angesäuert, die in weissen flimmernden Kristallen ausgeschiedene Säure wird abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Zur Reinigung löst man sie in kochendem Wasser auf (5—10 Liter), giesst die Lösung durch ein angefeuchtetes Filter und erhält beim Erkalten die Benzoylpropionsäure ganz rein. Auch durch Kristallisation aus Aether erhält man ein reines Produkt.

Ausbeute ca. 150 g.

Eigenschaften: Weisse Prismen, die bei 116° schmelzen; wird wenig oberhalb des Schmelzpunktes rot. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in Wasser von 70°; beim Erhitzen mit Wasser schmilzt die Substanz zunächst und löst sich dann auf. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol; fast unlöslich in Ligroin.

Benzoyl-azetessigester,



Wie Claisen[1]) festgestellt hat, wird beim Benzoylieren von Azetessigester glatte Umsetzung mit fast theoretischer Ausbeute nur durch Arbeiten mit molekularen Mengenverhältnissen erreicht, welche folgendem Reaktionsschema entsprechen:

2 Mol. Natriumazetessigester + 1 Mol. Benzoylchlorid = 1 Mol. Natrium-Benzoylazetessigester + 1 Mol. Azetessigester + NaCl.

Auf je 100 g Azetessigester (1 Mol.) werden 35,4 g Natrium (2 Atome), die man in Alkohol zu 600 ccm gelöst hat, und 90 ccm Benzoyl-

[1]) Ann. **291** (1896) 67.

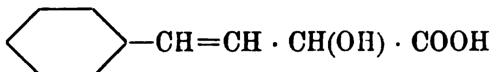
chlorid (1 Mol.) angewandt. Letzteres füllt man in eine Bürette; den gesamten Azetessigester mischt man mit 300 ccm der Aethylatlösung, kühlt durch Einstellen in Eiswasser auf 5° ab und lässt unter beständigem Durchrühren mittels einer Turbine und indem man sorgt, dass die Temperatur nicht über 10—12° steigt, 45 ccm Benzoylchlorid in 10 bis 15 Minuten zutropfen. Die Mischung bleibt $^1/_2$ Stunde stehen, welche Zeit zur erstmaligen Verarbeitung von neuen 100 g Azetessigester benutzt werden kann; alsdann nimmt man die erste Portion wieder vor, fügt ihr 150 ccm Alkoholatlösung und allmählich 22,5 ccm Benzoylchlorid zu, lässt wieder eine Zeitlang stehen und setzt diese Behandlung mit immer der Hälfte des vorhergehenden Zusatzes fort, bis die 600 ccm Alkoholatlösung und 90 ccm Säurechlorid verbraucht sind. In $2^1/_2$ bis 3 Stunden kann die Verarbeitung der Doppelportion (200 g) beendet sein. Schon nach dem zweiten Zusatz hat sich die Mischung in einen dicken, gelben, feinkristallinischen Brei (Natriumbenzoylazetessigester) nebst beigemengtem Kochsalz verwandelt. Nach dem letzten Zusatz wird 12 Stunden stehen gelassen, worauf man auf einer grossen Nutsche absaugt und mit etwas Aether nachwäscht. Aether scheidet aus dem Filtrat noch etwas Natriumsalz ab, das ebenfalls abgesaugt und mit dem anderen vereinigt wird. 200 g Azetessigester geben 424 g Salzgemisch.

Durch Lösen in möglichst wenig Alkohol auf dem Wasserbade (unter Vermeidung zu langen Erhitzens) und Abfiltrieren von dem Chlornatrium kann das Salz leicht gereinigt werden. Aus dem Filtrat scheidet es sich nach einigem Stehen in schönen gelben, kristallinischen Drusen ab. Für die Darstellung des freien Aethers ist indessen diese Reinigung nicht notwendig. Vielmehr löst man das abgesaugte rohe Salz direkt in der 3fachen Menge Wasser und fügt unter Eiskühlung Essigsäure zu, bis das Oel vollständig gefällt ist. Das Oel nimmt man mit Aether auf, trocknet über Chlorkalzium, destilliert den Aether ab und entfernt letzte Spuren desselben durch längeres Einstellen ins Vakuum über Schwefelsäure. Der so resultierende Benzoylazetessigester (320 g aus 200 g Azetessigester) ist rein.

Zur Prüfung auf genügende Reinheit destilliert man einen Teil aus einem Kolben mit nicht zu hohem seitlichem Ansatz. Die Substanz muss fast unzersetzt bei 175—182° unter 19 mm Druck destillieren. Geringe Beimengungen verhindern schon, dass der Aether unzersetzt siedet. Die Gesamtmenge zu destillieren hat keinen Zweck, weil der Ester durch die Destillation nicht reiner wird. In verdünnter Sodalösung muss die Substanz vollkommen löslich sein. Ester, welcher sich beim probeweisen Destillieren zersetzt, kann durch Lösen in Natriumkarbonatlösung und Wiederausfällen mit Essigsäure rein erhalten werden. Das Destillat selbst ist zu verwerfen.

Eigenschaften: Dickes Oel, welches (wenn rein) unter 19 mm Druck bei 175—182°, unter 50 mm bei 202° nahezu unzersetzt siedet. Unter gewöhnlichem Druck zersetzt es sich bei der Destillation unter Bildung von Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Benzoesäure, Benzoesäureäthylester und anderen Produkten. Wird beim Kochen mit Wasser oder wässerigem Alkali gespalten.

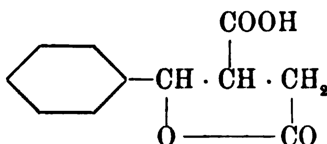
γ-Phenyl-α-oxykrotonsäure,



Nach Peine[1]) werden 50 g Phenyl-α-oxykrotonsäurenitril (s. dort) am Rückflusskühler mit 250 ccm verdünnter Salzsäure mehrere Stunden gekocht. Beim Erkalten scheidet sich die Phenyloxykrotonsäure kristallisiert aus. Sie wird aus heissem Wasser umkristallisiert.

Eigenschaften: Lange Nadeln und Spiesse (aus Wasser) vom Schmp. 115—116°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heissem Wasser, schwer in kaltem.

Phenylparakonsäure,



Für die Darstellung von Phenylparakonsäure eignet sich folgende Vorschrift von H. Erdmann[2]):

Man mischt in einem mit Kühler versehenen Kolben 100 g gepulvertes Bernsteinsäureanhydrid mit 82 g frisch geschmolzenem und noch warm zerriebenem Natriumazetat, fügt unter Umschütteln 106 g Benzaldehyd hinzu und erhitzt den Kolben im Oelbade auf 120—130°. Das Ende des Kühlers verbindet man mit einem abwärts gerichteten Rohr, welches in einem Reagenzglase unter etwas Wasser endet. Die Reaktion beginnt unter schwacher Bräunung des Kolbeninhaltes und Kohlensäureentwicklung, die man durch vorgelegtes Barytwasser erkennen kann. Man erniedrigt nun die Temperatur des Bades auf etwa 110°, so dass die Gasentwicklung immer nur eine ganz schwache ist. Nach 10stündigem Erhitzen übergiesst man die heisse Reaktionsmasse mit kochendem Wasser und treibt mit Wasserdampf den unveränderten Benzaldehyd und die Hauptmenge der freigewordenen Essigsäure ab.

[1]) Ber. 17 (1884) 2114.

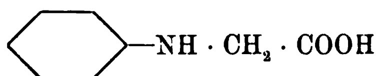
[2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

Der filtrierte Destillationsrückstand wird mit Salzsäure gefällt und nach dem Erkalten der rein weisse Kristallbrei abgesaugt. Die Mutterlauge liefert beim Eindampfen noch etwas Phenylparakonsäure, aber gemengt mit Bernsteinsäure, welch letztere dem Kristallgemisch durch Verreiben mit kaltem Wasser entzogen werden kann.

Die rohe Phenylparakonsäure wird getrocknet, gepulvert und in einem Kolben am Rückflusskühler auf dem Wasserbade mit Schwefelkohlenstoff ausgekocht, um die vorhandene Phenylisokrotonsäure zu entfernen. Die zurückgebliebene Phenylparakonsäure wird aus kochendem Wasser umkristallisiert.

Eigenschaften: Lange, sehr glänzende Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. 99°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem. Sehr leicht löslich in Aether, Chloroform und Alkohol; ganz unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

Phenylglyzin,



Phenylaminessigsäure.

Phenylglyzin wird von der Technik billig geliefert, so dass seine Darstellung in grösserer Menge im Laboratorium nicht lohnend ist. Zur Darstellung in kleinem Maßstab kann folgende Vorschrift von Hausdörfer[1]) dienen:

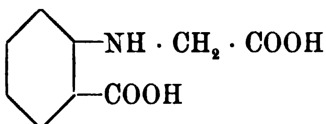
25 g Anilin (1 Mol.), 25 g Chloressigsäure (1 Mol.) und 40 g wasserhaltiges Natriumazetat werden im Wasserbade erhitzt. Wenn die Masse geschmolzen ist, fügt man noch einige Kubikzentimeter Wasser hinzu. Nach 30—40 Minuten wird die Reaktionsmasse mit Wasser bis zur starken Trübung versetzt und erkalten gelassen. Der sich bald ausscheidende Kristallkuchen besteht aus Phenylglyzin und Phenylimidodiessigsäure, $C_6H_5 \cdot N(CH_2COOH)_2$, bzw. deren Anilinsalzen. Die abgepresste Kristallmasse wird in Ammoniumkarbonat gelöst, mit Salzsäure stark angesäuert, die Phenylimidodiessigsäure mit Aether ausgezogen, während durch genaues Neutralisieren der wässerigen Lösung das Phenylglyzin abgeschieden wird.

Ausbeute 10—12 g.

Eigenschaften: Kleine Kristalle vom Schmp. 126—127°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Aether.

[1]) Ber. **22** (1889) 1799.

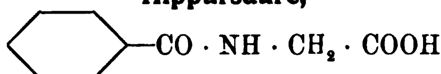
Phenylglyzin-o-karbonsäure,



Nach einer Patentvorschrift der Badischen Anilin- und Sodafabrik [1]) werden 6,8 Teile Anthranilsäure und 4,7 Teile Monochloressigsäure mit 50 Teilen Wasser 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die entstandene Säure scheidet sich bei mehrstündigem Stehen der erkalteten Lösung körnig-kristallinisch aus. Sie wird abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert.

Eigenschaften: Gelbliches, kristallinisches Pulver, das bei ca. 198° unter Zersetzung schmilzt. Die alkoholische Lösung fluoresziert stark blau.

Hippursäure,

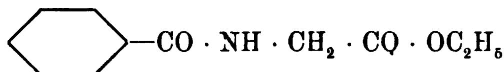


Benzoylglykokoll; Benzoyl-aminoessigsäure.

Man lässt nach Baum [2]) zu einer mit Natronlauge versetzten konzentrierten wässerigen Lösung von Glykokoll unter Schütteln einen kleinen Ueberschuss von Benzoylchlorid zutropfen. Wenn nach Beendigung der Reaktion der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist, wird angesäuert. Die (zusammen mit Benzoesäure) ausgefallene Hippursäure wird mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung eingedampft und der Rückstand aus heissem Wasser umkristallisiert.

Eigenschaften: Lange Säulen, die bei 190° schmelzen. Leicht löslich in heissem Wasser und heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Aether, sehr schwer in kaltem Wasser. 600 Teile Wasser von 0° lösen 1 Teil Hippursäure. Unlöslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Wird nur sehr langsam von kochenden Alkalien, rascher von starken Mineralsäuren verseift.

Hippursäureäthylester,



Nach H. Erdmann [3]) trägt man in einem Kolben von ca. $1^1/_2$ Liter Inhalt 200 g Hippursäure in 450 ccm absoluten Alkohol ein und leitet

[1]) D. R.-P. 56273; Friedländer III, 281.

[2]) Z. physiol. Chem. 9 (1885) 465.

[3]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

so lange Chlorwasserstoff in die Flüssigkeit, bis die Hippursäure vollkommen gelöst ist. Dann lässt man einige Zeit stehen und giesst die salzsäurehaltige Lösung in Wasser, wobei sich der Ester in festem Zustand abscheidet. Man saugt ab und nimmt mit Aether auf. Die ätherische Lösung wird zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Natronlauge geschüttelt (um Alkohol und Salzsäure zu entfernen) und über geschmolzenem Kaliumkarbonat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Aethers hinterbleibt der reine Ester.

Eigenschaften: Lange Nadeln (aus siedendem Wasser), welche bei 60,5° schmelzen. Oberhalb 180° destilliert der Ester unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in kaltem Wasser.

Oxanilsäure,




$$\begin{array}{l} CO \cdot NHC_6H_5 \\ | \\ COOH \end{array}$$

Zur Darstellung von Oxanilsäure erhitzt man nach O. Aschan[1]) 20 g Anilin und 25 g wasserfreie Oxalsäure in einem Kolben im Oelbade. Die Wasserabspaltung beginnt bald und ist bei 130—140° sehr lebhaft. Wenn diese Temperatur eingehalten wird, so ist die Umsetzung nach 1 Stunde beendet. Das Reaktionsprodukt wird nach dem Erkalten gepulvert und in 300—400 ccm Wasser auf einmal unter Kochen gelöst. Man filtriert, wenn nötig, heiss und lässt erkalten. Hiebei scheidet sich das saure Anilinsalz der Oxanilsäure in grossen, schwach gelbgefärbten Blättern ab, die nach dem Filtrieren und Waschen mit kaltem Wasser fast frei sind von Oxalsäure.

Ausbeute 24 g.

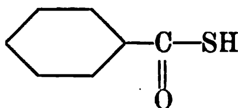
Zur Abscheidung der freien Säure erhitzt man 250 ccm verdünnte Schwefelsäure (aus 1 Vol. konzentrierter Schwefelsäure und 24 Vol. Wasser) zum Sieden und trägt das Anilinsalz allmählich in die Lösung ein, wobei es sich beim Umschütteln löst. Man kocht nach der Auflösung der letzten Portion noch 2 Minuten und lässt erkalten. Die Lösung samt der auskristallisierten Oxalsäure wird dann mit 200 ccm Aether, der die Oxanilsäure überaus leicht auflöst, ausgeschüttelt, der Aether abdestilliert und der etwas gelbgefärbte Rückstand aus wenig kochendem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert.

Ausbeute ca. 14 g.

Eigenschaften: Glänzende farblose Nadeln vom Schmp. 149°. Ziemlich löslich in heissem Wasser, weniger in heissem Benzol. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Chloroform und Aether, schwer in Ligroin.

[1]) Ber. **23** (1890) 1820.

Thiobenzoesäure,



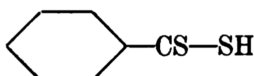
Thiobenzoesäure.

Das Kaliumsalz der Thiobenzoesäure wird nach Kym [1]) erhalten durch Eintragen von 20 g Benzoylchlorid in eine kalte alkoholische Lösung von 20 g Aetzkali, die mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist. Man filtriert vom abgeschiedenen Chlorkalium ab und dampft das alkoholische Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockene.

Um die freie Säure zu erhalten, löst man das Kaliumsalz in Wasser, setzt überschüssige verdünnte Schwefelsäure hinzu und äthert aus. Nach dem Trocknen wird die ätherische Lösung in einer Wasserstoffatmosphäre eingedampft.

Eigenschaften: Oelige, schweflig riechende Flüssigkeit, die beim Abkühlen erstarrt und dann gegen 24° schmilzt. Unlöslich in Wasser; in allen Verhältnissen löslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Diese Lösungen scheiden beim Stehen an der Luft Kristalle von Benzoyldisulfid ab.

Dithiobenzoesäure,



Phenylkarbithiosäure.

Dithiobenzoesäure kann nach Houben und Pohl [2]) auf folgendem Weg dargestellt werden:

6,2 g blankes Magnesiumband in 100—150 ccm absolutem Aether wird in bekannter Weise, unter Anregung der Reaktion durch ein Körnchen Jod, mittels 40 g Brombenzol in Phenylmagnesiumbromid verwandelt. In die entstandene Lösung lässt man unter Kühlen mit Eis-Kochsalz 19,3 g Schwefelkohlenstoff (1 Mol.) eintropfen. Unterlässt man es, zu kühlen, so beginnt die Reaktionsflüssigkeit bald zu sieden, was die Ausbeute beeinträchtigt. Nach etwa halbstündigem Schütteln des Reaktionsgefässes lässt man ca. 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, kühlt dann wieder gut ab und zersetzt mit Eis. Bleibt bei der Zersetzung die Temperatur möglichst niedrig, so treten nur ganz unbe-

[1]) Ber. **32** (1899) 3533 Anm.

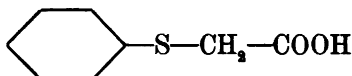
[2]) Ber. **39** (1906) 3224.

deutende Mengen von Schwefelwasserstoff auf, der sich aber andernfalls sehr bemerkbar macht. Die dunkelrot gefärbte Reaktionsflüssigkeit verwandelt sich bei der Zersetzung in zwei ähnlich gefärbte Schichten, deren untere den Hauptteil des entstandenen Magnesiumdithiobenzoates enthält und zur Entfernung von Nebenprodukten noch zweimal mit kleinen Mengen Aether ausgeschüttelt wird. Die so gewonnene Salzsäure kann direkt zur Herstellung anderer Salze, z. B. des Bleisalzes der Dithiobenzoesäure benutzt werden. Versetzt man sie unter Kühlung mit eisgekühlter Salzsäure, so scheidet sich die Dithiosäure als violettrotes Oel aus, das mit Aether leicht ausgezogen werden kann und demselben eine prachtvolle intensiv karminrote Farbe erteilt. Eine solche ätherische Lösung ist ziemlich haltbar. Verjagt man den Aether, so verharzt die zurückbleibende Säure beim Stehen an der Luft beträchtlich und löst sich schon nach kurzer Zeit nur noch zum Teil in Aether auf.

Ausbeute ca. 70% der Theorie.

Eigenschaften: Schweres, dunkelviolettrotes, leicht zersetzliches Oel. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Lösungen erzeugen auf der Haut braunschwarze Flecke von grosser Echtheit.

Phenylthioglykolsäure,

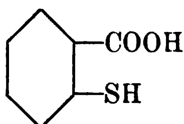


Zur Darstellung von Phenylthioglykolsäure wird nach Ramberg[1]) eine Lösung von Thiophenol in Natronlauge in eine konzentrierte Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Natriummonochlorazetat gegossen. Nach einigen Minuten scheidet sich das Natriumsalz der Phenylthioglykolsäure in solcher Menge ab, dass die ganze Lösung erstarrt. Das Salz wird abgesaugt; die Mutterlauge liefert beim Einengen noch beträchtliche Mengen desselben, zuletzt durch Kochsalz verunreinigt, was jedoch für die Darstellung der freien Säure ohne Belang ist. Das so erhaltene Natriumsalz wird in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure zersetzt. Durch Extrahieren mit Aether und Eindampfen erhält man die freie Säure.

Eigenschaften: Grosse dünne Tafeln vom Schmp. 61—62°. Wenig löslich in kaltem Wasser, viel mehr in heissem. In jedem Verhältnis mit Alkohol und Aether mischbar. Sehr beständig.

[1]) Z. physik. Chem. **34** (1900) 562.

Thiosalizylsäure,



Thiophenol-o-karbonsäure.

I. Aus Rhodanbenzoesäure.

Eine möglichst konzentrierte Lösung von Diazoanthranilsäure (dargestellt durch Lösen von Anthranilsäure in Natronlauge, Versetzen mit Natriumnitrit und Einfliessen in verdünnte Salzsäure unter Kühlung) wird nach Friedländer[1]) in eine mit wenig Wasser zu einem Teig angerührte 70° warme Mischung von Kupferrhodanür (aus 20 g Kupfersulfat und 20 g Rhodankalium) eingetragen. Die Rhodanbenzoesäure scheidet sich dann unter vorübergehender Schwarzfärbung und lebhafter Stickstoffentwicklung als lichtockergelber Brei aus und wird nach dem Absaugen von Rhodankupfer durch Umlösen mit Sodalösung oder Extrahieren mit Alkohol getrennt.

Die Ueberführung der Rhodanbenzoesäure, welche bei 154—155° schmilzt und leicht löslich in Alkohol und Eisessig ist, erfolgt am einfachsten durch Eindampfen der alkalischen Lösung mit etwa der doppelten Menge Schwefelnatrium ($Na_2S \cdot 9H_2O$) bis zur Trockene. Säuren fällen die Thiosalizylsäure aus der wässerigen Lösung des Rückstandes als schwach gelben, voluminösen Niederschlag aus, der von etwas Schwefel durch Umlösen in Ammonkarbonat befreit werden kann.

II. Aus Benzolsulfinsäure.

Nach Gattermann[2]) trägt man in eine Lösung von 20 g o-Benzolsulfinsäure in 200 g Wasser, die mit 100 g konzentrierter Salzsäure versetzt ist, ca. 100 g Zinkstaub ein, wobei sich eine reichliche Menge eines flockigen Niederschlages bildet. Nach dem Abfiltrieren wird sowohl der Niederschlag als auch das Filtrat ausgeäthert. Der nach dem Verdampfen des Aethers hinterbleibende Rückstand ist ein Gemisch von Thiosalizylsäure und Dithiosalizylsäure. Zur vollständigen Reduktion wird er in 100 g Alkohol gelöst; in diese Lösung leitet man etwa 30 g gasförmige Salzsäure ein und trägt dann unter Kühlung 50 g Zinkstaub ein. Nach dem Abfiltrieren wird der grösste Teil des Alkohols bei 50° verdampft und der Rückstand mit Wasser versetzt, wobei sich ziemlich

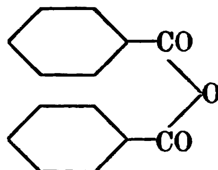
[1]) Ann. **351** (1907) 399; s. auch Farbenchem. Praktikum von Möhlau und Bucherer unter Thioindigorot.

[2]) Ber. **32** (1899) 1149.

reine Thiosalizylsäure (10 g) abscheidet. Sie wird durch Umkristallisieren aus viel Wasser gereinigt.

Eigenschaften: Gelbe, prismatische Kristalle vom Schmp. 164 bis 165°. Schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol.

Benzoesäureanhydrid,

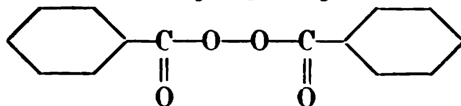


Nach Autenrieth[1]) stellt man Benzoesäureanhydrid am einfachsten in folgender Weise dar: Man kocht 20 g Benzoesäure mit 60 g Essigsäureanhydrid 6 Stunden lang am Rückflusskühler und destilliert dann die gebildete Essigsäure und das überschüssige Essigsäureanhydrid aus dem Oelbade ab. Das im Siedekölbchen zurückbleibende Oel wird zuerst mit Sodalösung, dann mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des letzteren bleiben 15 g eines wenig gefärbten Oeles zurück, das ein Gemisch von Benzoesäureanhydrid und Essigsäurebenzoesäureanhydrid darstellt. Zur Gewinnung des ersteren wird das Oel mit 5proz. Sodalösung unter tüchtigem Umschütteln so lange fast zum Sieden erhitzt, bis eine herausgenommene Probe in Eiswasser fest wird. Ein zu langes Erhitzen mit Sodalösung ist natürlich zu vermeiden. Man lässt die Substanz dann durch Kühlen mit Eis erstarren, saugt ab, wäscht mit kaltem Wasser aus, löst alsdann in warmem (50°) Alkohol und versetzt die Lösung mit viel Wasser. Beim Erkalten kristallisieren ca. 9 g reines Benzoesäureanhydrid in schön ausgebildeten Prismen aus.

Ausbeute ca. 50% der Theorie.

Eigenschaften: Schöne Prismen vom Schmp. 42°. Selbst gegen heisse Sodalösung verhältnismässig beständig. Unlöslich in Wasser; ziemlich löslich in Alkohol und Aether. Wird von kaltem Wasser sehr langsam angegriffen.

Benzoylsuperoxyd,



Benzoperoxyd.

Man versetzt zur Darstellung von Benzoylsuperoxyd nach Pechmann und Vanino[2]) ca. 10proz. Wasserstoffsuperoxydlösung unter

[1]) Ber. **34** (1901) 184.

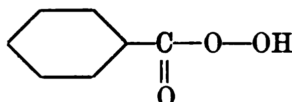
[2]) Ber. **27** (1894) 1511; Arch. Pharm. **253** (1915) 426.

Kühlung mit etwas weniger als der berechneten Menge Benzoylchlorid und Natronlauge und schüttelt so lange, bis die entstehende kristallinische Ausscheidung sich nicht mehr vermehrt und der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist. Das erhaltene Produkt kristallisiert man aus siedendem Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser oder man löst es nach Baeyer und Villiger in Chloroform auf und fällt mit Methylalkohol [1]).

Ausbeute gegen 70% der Theorie.

Eigenschaften: Farblose Prismen. Schmp. 104—105°, nach Baeyer und Villiger 106—108°, nach Nef 110°. Löslich in Wasser. Leicht löslich in Aether und Benzol. Verpufft beim Erhitzen.

Benzoylwasserstoffsuperoxyd,



Benzopersäure, Monobenzoylwasserstoffsuperoxyd.

Zur Herstellung von Benzopersäure löst man nach Baeyer und Villiger [2]) Benzoylsuperoxyd in Aether und fügt die Lösung von der einem Atom entsprechenden Menge Natrium in Alkohol hinzu. Hiebei scheidet sich das Natriumsalz des Benzoylwasserstoffsuperoxydes aus, während Benzoesäureäthylester in Lösung geht. Es wird dann zur Gewinnung der Säure, das Natriumsalz mit der zur Lösung des Niederschlages hinreichenden Menge Wasser geschüttelt, die Lösung des Salzes durch mehrfaches Ausziehen mit Aether von Benzoesäureester befreit und dann angesäuert. Das sich ölig abscheidende Benzoylwasserstoffsuperoxyd wird hierauf in Chloroform aufgenommen und letzteres nach dem Trocknen mit Natriumsulfat im Vakuum mit Hilfe eines schwachen Kohlensäurestromes verjagt. Das Benzoylwasserstoffsuperoxyd hinterbleibt so als eine farblose Kristallmasse, welche etwas Benzoesäure enthält.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 80%.

Um aus dem Natriumsalz die Säure in ganz reinem Zustande zu gewinnen, führt man das Natriumsalz in die Bariumverbindung über, indem man das Natriumsalz aus 5 g Benzoylsuperoxyd in 300 ccm Wasser aufnimmt und mit einem Ueberschuss von Bariumchlorid versetzt. Das sich in Nadeln abscheidende Bariumsalz wird nach dem Absaugen mit Wasser gewaschen, mit Eiswasser aufgeschlämmt und gefrorene verdünnte Schwefelsäure eingetragen. Die Flüssigkeit wird dann mit Chloroform extrahiert und letztere nach dem Trocknen mit Natriumsulfat im

---

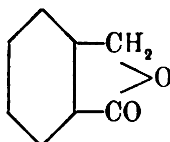
[1]) Adolf v. Baeyers Gesammelte Werke, **2**, 734.

[2]) Ber. **33** (1900) 858, 1576.

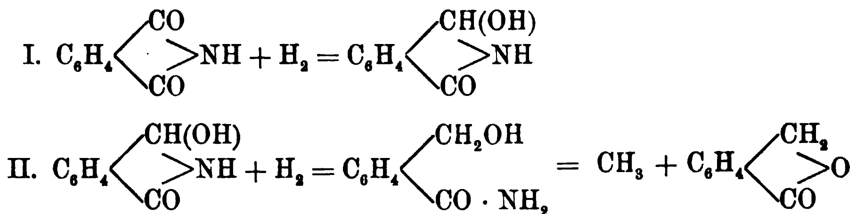
Vakuum mit Hilfe eines schwachen Kohlensäurestroms verjagt. Auf diese Weise erhält man ein analysenreines Präparat.

Eigenschaften: Farblose Kristalle. Mit Wasser zusammengebracht, zerfliesst es zu einem Oel wie Karbolsäure. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist es leicht löslich. Der Geruch ist durchdringend, etwas stechend und erinnert im verdünnten Zustande an den der unterchlorigen Säure. Schüttelt man Benzoylwasserstoffsuperoxyd mit einer Emulsion von Benzoychlorid und Natriumbikarbonat, so entsteht momentan Benzoylsuperoxyd. Schmp. 41—43°.

Phthalid,



Wie Reissert[1]) gefunden hat, lässt sich Phthalid in nahezu quantitativer Ausbeute durch alkalische Reduktion von Phthalid erhalten. Der Reaktionsverlauf ist dabei folgender:



147 g Phthalimid werden im Verlauf $^1/_2$ Stunde in ein Gemisch von 400 g 20proz. Natronlauge und 180 g Zinkstaub (von 70%), welches am Rührwerk bewegt und von aussen mit Eiswasser gekühlt wird, eingetragen. Man rührt dann noch $^1/_2$ Stunde, versetzt den entstandenen dicken Brei mit 400 ccm Wasser und erwärmt anfangs gelinde, später, wenn die heftige Ammoniakentwicklung nachgelassen hat, bis zum Sieden und setzt das Kochen fort, bis die Flüssigkeitsmenge nur noch 400 ccm beträgt. Nun wird vom Zinkniederschlag abgesaugt und mit hochkonzentrierter Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaktion auf Kongopapier versetzt. Wird hierbei jede Erwärmung vermieden, so besteht der ausfallende Niederschlag aus Oxymethylbenzoesäure, $C_6H_4<^{CH_2OH}_{COOH}$, andernfalls sind der Säure wechselnde Mengen von Phthalid beigemengt. Wegen der geringeren Wasserlöslichkeit des

[1]) Ber. **46** (1913) 1489.

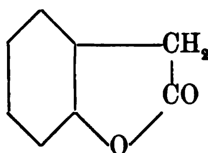
Phthalids empfiehlt es sich, das Produkt gleich vollständig in dieses überzuführen, indem man die Flüssigkeit mit dem Niederschlag 1 Stunde lang am Rückflusskühler kocht. Beim Erkalten scheidet sich dann das Phthalid in fast farblosen Massen aus.

Ausbeute an Rohprodukt ungefähr 95% der Theorie.

Das so gewonnene Rohprodukt enthält noch geringe sodalösliche Beimengungen, sowie ein schwer lösliches, wahrscheinlich in die Reihe der Diphthalylverbindungen gehöriges Nebenprodukt. Man reinigt es daher, wenn man eine ganz reine Substanz haben will, entweder durch Destillation, oder indem man es zunächst mit so viel verdünnter Sodalösung digeriert, dass die Flüssigkeit auch nach längerem Stehen alkalisch bleibt, und darauf aus Wasser umkristallisiert, wobei der schwer lösliche Körper zurückbleibt.

Eigenschaften: Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. 73—74°. Sdp. 290° (Thermometer im Dampf). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

Isokumaranon,



o-Oxyphenylessigsäurelakton.

Zur Darstellung von Isokumaranon führt man nach Marschalk[1]) Oxindol in o-Oxyphenylessigsäure über und verwandelt diese in ihr Lakton.

10 g Oxindol, 16 g Bariumhydroxyd und 250 ccm Wasser werden in einem Autoklaven 3 Stunden lang auf 150° erhitzt. In die erkaltete Lösung des so entstandenen Bariumsalzes werden 5,1 g Natriumnitrit eingetragen; dann wird mit Eis gekühlt. Die kalte Lösung lässt man in überschüssige eiskalte, verdünnte Schwefelsäure einfliessen. Die Lösung trübt sich verhältnismässig wenig. Nach längerem Turbinieren wird die Diazolösung auf dem Wasserbade erwärmt, wobei reichliche Stickstoffentwicklung erfolgt und sich gleichzeitig ein starker Niederschlag von Bariumsulfat absetzt. Der abfiltrierten Lösung wird mit Aether die gebildete o-Oxyphenylessigsäure entzogen und letztere isoliert.

Die Ueberführung der Oxysäure in ihr Lakton geschieht nach v. Baeyer und Fritsch[2]), indem man sie über freier Flamme

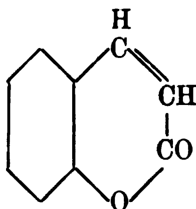
---

[1]) Ber. 45 (1912) 582.
[2]) Ber. 17 (1884) 974.

destilliert. Es entweicht zuerst Wasserdampf, und es geht dann bei 236—238 ° ein Oel über, welches in der Vorlage kristallinisch erstarrt. Zur Reinigung wird die ätherische Lösung mit Sodalösung geschüttelt und der nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Rückstand in heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten trübt sich die Flüssigkeit milchig und scheidet bei ruhigem Stehen grosse Kristallaggregate ab.

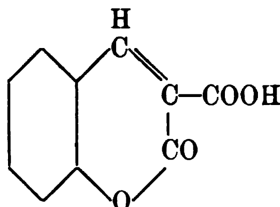
Eigenschaften: Grosse, farblose Kristalle, welche (aus Wasser umkristallisiert) bei 49 ° schmelzen. Sdp. ca. 236—238 °.

Kumarin,



Kumarinsäurelakton, Benzo-α-pyron.

Kumarin erhält man synthetisch am besten auf dem Weg über die Kumarin-α-karbonsäure,



Nach Knövenagel[1]) werden molekulare Mengen Salizylaldehyd und Malonsäure unter Zusatz einer dem Gewicht des Salizylaldehydes gleichen Menge Alkohol auf dem Wasserbade gelöst. Zu der noch warmen Lösung fügt man etwas mehr als 1 Mol. Anilin und lässt das Ganze, das nach etwa $^1/_4$ Stunde erstarrt, 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Aus der Mischung wird durch etwa 2stündiges Erhitzen der Alkohol vertrieben. Die zurückbleibende Masse wird mit 25 Teilen (bezogen auf den Salizylaldehyd) Wasser verrieben, mit 2 Teilen konzentrierter Salzsäure versetzt und einige Zeit auf dem Wasserbade digeriert. Nach dem Erkalten wird der Kristallbrei abfiltriert, ausgewaschen und im Trockenschrank getrocknet. Man erhält 80% der Theorie an Kumarinkarbonsäure vom Schmp. 186—187 °.

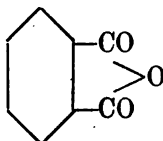
---

[1]) Ber. **31** (1898) 2618; s. auch Die Kumarine von St. Simonis. Stuttgart. Verlag von F. Enke.

Zur Ueberführung in Kumarin wird die Karbonsäure unter gewöhnlichem Druck destilliert. Unter Kohlensäureabspaltung bildet sich Kumarin.

Eigenschaften: Rhombische Kristalle (aus Aether) von eigenartigem Geruche, Schmp. 67°. Kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich reichlich in heissem, sehr leicht in Alkohol.

Phthalsäureanhydrid,

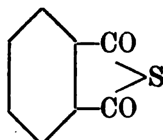


Phthalsäureanhydrid ist ein Produkt der Grosstechnik, dessen Darstellung im Kleinen nicht lohnend wäre.

Das technische Präparat enthält häufig etwas Phthalsäure. Um es davon zu befreien, erhitzt man es $^1/_4$ Stunde lang zum Schmelzen.

Eigenschaften: Sublimiert in langen farblosen Nadeln vom Schmp. 128°. Sdp. 284,5° (korr.).

Thiophthalsäureanhydrid,



Zur Darstellung von Thiophthalsäureanhydrid werden nach Reissert und Holle[1]) 100 g käufliches Phthalsäureanhydrid mit 200 g kristallisiertem Schwefelnatrium im Mörser verrieben, wobei Verflüssigung eintritt. Man versetzt mit dem gleichen Volumen Wasser und lässt die nötigenfalls filtrierte Lösung in überschüssige verdünnte Salzsäure einlaufen. Es scheidet sich zunächst ein Oel ab, welches wahrscheinlich freie Thiophthalsäure darstellt, das aber fast momentan zum Thioanhydrid erstarrt. Die Reaktion verläuft niemals quantitativ, sondern es entsteht immer gleichzeitig auch ungeschwefelte Phthalsäure. Um diese von dem entstandenen Thioanhydrid zu trennen, verreibt man die abgeschiedene Kristallmasse mit Sodalösung, bis diese keine Phthalsäure mehr aufnimmt. Das Ungelöste besteht aus fast reinem Thiophthalsäureanhydrid.

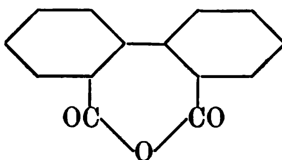
Ausbeute 76 g (68,5% der Theorie).

Die Substanz kann gereinigt werden durch Umkristallisieren aus Benzol oder Alkohol.

Eigenschaften: Farblose, bei 114° schmelzende Nadeln.

[1]) Ber. **44** (1911) 3029.

Diphensäureanhydrid,



o,o'-Biphenylendikarbonsäureanhydrid.

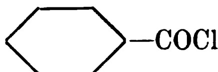
Ausgehend von Phenanthrenchinon verfährt man nach Gräbe und Aubin[1]) folgendermassen:

50 g Phenanthrenchinon werden mit etwas Alkohol gut angefeuchtet; dann wird mit Wasser so lange erwärmt, bis der Alkohol vollständig vertrieben ist. Zu dem so erhaltenen Brei setzt man ein Gemisch von 300 g konzentrierter Schwefelsäure und 500 g Wasser, sowie 200 g Kaliumdichromat. Man erwärmt nun am Rückflusskühler mässig und schüttelt von Zeit zu Zeit um. Nach einigen Stunden hat sich das gefärbte Phenanthrenchinon in farblose Diphensäure verwandelt. Man saugt ab, wäscht aus und löst, um etwas unverändertes Ausgangsmaterial zu entfernen, in wässeriger Soda. Aus der filtrierten Flüssigkeit scheidet man durch Zusatz von Salzsäure die Diphensäure wieder ab.

Zur Ueberführung in das Anhydrid erhitzt man die getrocknete Säure am Rückflusskühler 1 Stunde lang auf 140—150°. Nach dem Erkalten erhält man das Anhydrid schön kristallisiert, und es genügt, dasselbe mit wenig Eisessig auszuwaschen, um es rein zu erhalten.

Eigenschaften: Kleine Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 217°. Unlöslich in Wasser; wird durch dasselbe beim Kochen nur sehr langsam in Diphensäure verwandelt. Schwer löslich in Aether.

Benzoylchlorid,



Benzoesäurechlorid.

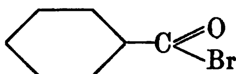
Man bringt[2]) in einen trockenen Kolben von $^1/_2$ Liter Inhalt 50 g Benzoesäure und 90 g fein zerriebenes Phosphorpentachlorid; nachdem man durch Schütteln gemischt hat, vollzieht sich die Reaktion alsbald unter lebhafter Salzsäureentwicklung und Verflüssigung der Mischung. Man destilliert das Phosphoroxychlorid ab und fraktioniert das höher siedende Benzoylchlorid.

[1]) Ann. **247** (1888) 260.
[2]) Ber. **16** (1883) 1627.

Das technische Benzoylchlorid ist häufig durch Chlorbenzoylchlorid, manchmal auch durch Benzaldehyd verunreinigt.

Eigenschaften: Farblose, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von eigentümlich stechendem, zu Tränen reizendem Geruch. Wird von kaltem Wasser nur langsam in Benzoesäure verwandelt.

Benzoylbromid,

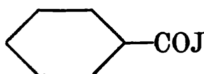


Nach Claisen[1]) wird vorher geschmolzene und dann fein gepulverte Benzoesäure (3 Mol.) mit Phosphortribromid (2 Mol.) übergossen und das Gemisch am Rückflusskühler erwärmt. Nach Auflösung der Benzoesäure erfolgt eine gelinde, leicht zu regulierende Reaktion, wobei Ströme von Bromwasserstoff entweichen und phosphorige Säure als gallertartige Masse sich abscheidet. Nach etwa $^1/_4$stündigem Erwärmen destilliert man im Vakuum (um Zersetzung der phosphorigen Säure zu vermeiden) ab und rektifiziert dann das Destillat bei gewöhnlichem Druck. Es geht zuerst etwas Phosphortribromid, dann als Hauptfraktion eine bei 210—220° siedende farblose Flüssigkeit über, aus der man durch nochmaliges Destillieren reines Benzoylbromid erhält.

Ausbeute: 500 g Benzoesäure geben 400 g reines Bromid.

Eigenschaften: Farblose, stechend riechende Flüssigkeit vom Sdp. 218—219° (Thermometer ganz im Dampf). Spez. Gew. 1,57 (bei 15°). Raucht an der Luft stärker als Benzoylchlorid. Mit Alkohol tritt unter spontanem Aufkochen bald lebhafte Reaktion ein.

Benzoyljodid,



Benzoyljodid wird nach Staudinger und Anthes[2]) in einfacher Weise durch Einwirken von Jodwasserstoff in doppeltem Ueberschuss auf Benzoylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Das durch Jodausscheidung rotbraun gefärbte Reaktionsprodukt wird am besten durch Destillation im Vakuum gereinigt und ev. Jod durch kurzes Schütteln mit Quecksilber entfernt.

Ausbeute 79 g aus 50 g Benzoylchlorid (95% der Theorie).

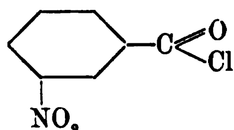
---

[1]) Ber. **14** (1881) 2474.

[2]) Ber. **46** (1913) 1423.

Eigenschaften: Reines Benzoyljodid, wie man es durch Destillation im Hochvakuum erhalten kann, ist farblos; es wird aber beim Stehen rasch gelblich und nach längerer Zeit durch Zersetzung unter Jodausscheidung rotgelb. Es siedet unter 10 mm Druck bei 109—109,5 °. Gegen Wasser ist es viel empfindlicher als das Benzoylchlorid.

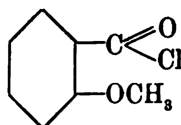
m-Nitrobenzoylchlorid,



Man vermischt nach Claisen und Thompson[1]) m-Nitrobenzoesäure allmählich mit der äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid, erwärmt einige Zeit am Rückflusskühler, destilliert das gebildete Phosphoroxychlorid ab und reinigt das Reaktionsprodukt durch einmaliges Fraktionieren im Vakuum, wobei es ganz ohne Zersetzung übergeht und in der Vorlage sogleich kristallinisch erstarrt.

Eigenschaften: Fast weisse, kompakte kristallinische Masse vom Schmp. 33—34 °. Sdp. 183—184 ° bei 50—55 mm Druck.

Methyläthersalizylsäurechlorid,



o-Methoxybenzoesäurechlorid.

Nach Pinnow und Müller[2]) werden 9,3 g reine Methyläthersalizylsäure mit 17 g Phosphorpentachlorid in Reaktion gebracht, was am besten in einem Kölbchen mit eingeschliffenem Rückflusskühler geschieht. Man erhitzt, nachdem die beim Erwärmen eingetretene Reaktion verlaufen ist, noch 1 Stunde im Oelbade und reinigt das Reaktionsprodukt durch fraktionierte Destillation.

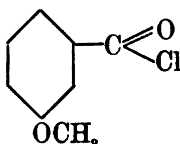
Nach Ullmann und Goldberg[3]) ist zu beachten, dass die angewandte Säure frei ist von Salizylsäure, da die Gegenwart einer nur sehr geringen Menge der letzteren völlige Zersetzung des Chlorides bei der Destillation verursacht.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, die bei 254 ° (unkorr.) unter 760 mm Druck siedet und auch bei — 15 ° nicht fest wird.

---

[1]) Ber. **12** (1879) 1943.
[2]) Ber. **28** (1895) 158.
[3]) Ber. **35** (1902) 1811.

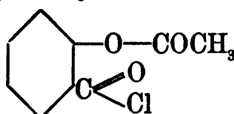
m-Methoxybenzoesäurechlorid,



Die Darstellung dieses Säurechlorides erfolgt nach Ullmann und Goldberg[1]) ganz analog derjenigen der o-Verbindung, und zwar unter Anwendung von 17 g Methoxybenzoesäure und 23 g Phosphorpentachlorid.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, die ohne Zersetzung bei 242—243° unter 733 mm Druck siedet.

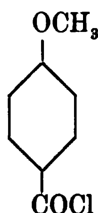
Azetylsalizylsäurechlorid,



Die Darstellung erfolgt nach Anschütz und Gildemeister[2]) zweckmässig mit Phosphorpentachlorid bei Gegenwart von Petroläther. Man verwendet auf 80 g Azetylsalizylsäure 200 ccm Petroläther und 100 g reines Phosphorpentachlorid, statt der berechneten Menge von 92,5 g. Die Reaktion beginnt sofort und wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade unter Rückflusskühlung zu Ende geführt. Die im Reaktionsgefäss zurückbleibende klare Lösung befreit man durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade unter stark vermindertem Druck von Petroläther und Phosphoroxychlorid. Die Badtemperatur wird erst dann über 100° gesteigert und das Erhitzen in einem Paraffinbad fortgesetzt, wenn der Druck bei 12—15 mm konstant bleibt. — Ausbeute etwa 96%.

Eigenschaften: Frisch destilliert wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die in der Vorlage zu einer weissen Kristallmasse erstarrt.

Anissäurechlorid,



Anisoylchlorid; p-Methoxybenzoesäurechlorid.

Man mischt nach Schoonjans[3]) molekulare Mengen von Anissäure (im Vakuum getrocknet) und Phosphorpentachlorid im Destillations-

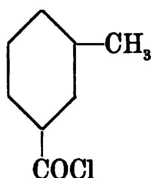
[1]) Ber. **35** (1902) 2813.
[2]) Ann. **367** (1909) 172.
[3]) Bull. Acad. roy. Belgique (3) **33**, 810; C.-B. 1897, II, 616.

kolben. Es tritt lebhafte Reaktion ein, die man durch Erhitzen mit aufgesetztem Chlorkalziumrohr auf dem Wasserbade zu Ende führt (bis die Salzsäureentwicklung aufgelöst hat). Dann entfernt man das gebildete Phosphoroxychlorid, indem man durch die heisse Flüssigkeit einen trockenen Luftstrom saugt, und destilliert den Rückstand aus einem Luftbade im Vakuum.

Ausbeute aus 60 g Anissäure 66 g Chlorid.

Eigenschaften: Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Erstarrt beim Abkühlen mit kaltem Wasser zu verfilzten langen Nadeln vom Schmp. 22 °.

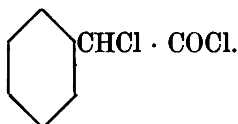
m-Toluylsäurechlorid,



Nach A. Klages[1]) trägt man in die Lösung von 15 g Toluylsäure in 50 ccm Chloroform langsam 25 g Phosphorpentachlorid ein und erhitzt dann am Rückflusskühler noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten wird die klare Lösung im Vakuum fraktioniert. Es destillieren unter 38 mm Druck bei 120 ° 12 g des Säurechlorides als farbloses Oel über.

Eigenschaften: Farbloses Oel vom Sdp. 218 ° unter 724 mm. 120 ° unter 38 mm Druck.

Phenylchloressigsäurechlorid,



Phenylchloressigsäurechlorid erhält man am besten nach Staudinger und Bereza[2]), indem man 1 Mol. Mandelsäure und 2 Mol. Phosphorpentachlorid in einem Kolben mit absteigendem Kühler bei 120—140 ° ca. 4 Stunden aufeinander einwirken lässt. Dabei destilliert

---

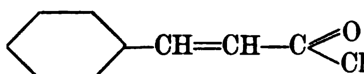
[1]) Ber. **32** (1899) 1560.
[2]) Ber. **44** (1911) 536.

ein grosser Teil des gebildeten Phosphoroxychlorides sofort ab, was die Ausbeute begünstigt. Die Temperatur ist bei der Operation so zu regeln, dass die Reaktion nicht zu heftig verläuft. Das gebildete Chlorid wird schliesslich durch Vakuumdestillation isoliert.

Ausbeute 66%.

Eigenschaften: Farbloses, scharf riechendes Oel, das unter 45 mm Druck bei 124—126° [1]), unter 14 mm Druck bei 110° siedet. Geht beim Stehen mit kaltem Wasser, rascher bei gelindem Erwärmen, in Phenylchloressigsäure über.

Zimtsäurechlorid,

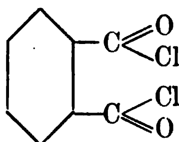


Zinnamylchlorid.

Man mischt nach Liebermann [2]) gleiche Gewichtsteile Zimtsäure und Phosphortrichlorid zu einem dünnen Brei und erhitzt unter Fernhalten der Feuchtigkeit ca. $1^1/_2$ Stunden im Wasserbade. Dann destilliert man das überschüssige Phosphortrichlorid im Vakuum ab und destilliert darauf das Zinnamylchlorid in einem guten Vakuum über. Es geht unter 25 mm Druck bei 154° über. Das heftige Stossen der Flüssigkeit vermeidet man leicht, indem man den auf dem Sandbade erhitzten Siedekolben gleichzeitig mit der freien Flamme von oben bestreicht.

Eigenschaften: Farblose Kristalle vom Schmp. 35—36°. Sdp. 170—171° unter 58 mm, 154° unter 25 mm Druck.

Gewöhnliches Phthalylchlorid,



Sym. Phthalylchlorid.

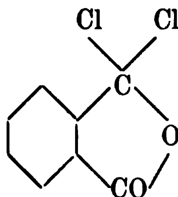
Ein für fast alle Zwecke hinreichend reines Präparat, das nur noch ganz geringe Mengen Phthalsäureanhydrid enthält, stellt man nach Ott [3]) zweckmässig in folgender Weise dar:

[1]) Bischoff und Walden, Ann. **279** (1894) 122.
[2]) Ber. **21** (1888) 3372.
[3]) Ann. **392** (1912) 273.

Man erhitzt ein Gemenge von Phthalsäureanhydrid mit einem geringen Ueberschuss von Phosphorpentachlorid zunächst $^1/_2$ Tag am Luftkühler im Oelbade auf 150° und steigert dann im Laufe einiger Stunden die Temperatur allmählich bis gegen 250°, wobei das Phosphoroxychlorid in fast theoretischer Menge abdestilliert. Durch Fraktionieren des Rückstandes im Vakuum erhält man ungefähr 90% der Theorie an Phthalchlorid vom Schmp. 10—11°. Auch durch häufiges Umkristallisieren aus Kohlenstofftetrachlorid gelingt die Abtrennung der letzten Reste von Anhydrid nur unvollkommen.

Eigenschaften: Oelige Flüssigkeit, welche bei 0° erstarrt und dann (in reinstem Zustand) bei 14° wieder schmilzt. Sdp. 276°; spez. Gew. 1,409 (bei 20°). Wird von Wasser und selbst von heisser Sodalösung nur langsam zersetzt.

Asym. Phthalylchlorid,



Nach Scheibler[1]) erhält man asym. Phthalylchlorid in folgender Weise aus dem gewöhnlichen Chlorid: Eine Mischung äquimolekularer Mengen gewöhnlichen Phthalylchlorids und fein zerriebenen Aluminiumchlorids (wasserfrei) wird etwa $^1/_2$ Stunde lang im Wasserbade erhitzt. Das zähflüssige Reaktionsprodukt wird mit Eiswasser zersetzt, das Rohchlorid abgesaugt, auf Ton getrocknet und dann in Aether gelöst, zu welchem Chlorkalzium gefügt wird. Nach einigem Stehen wird klar filtriert und im Vakuum zur Trockene verdampft. Der fein zerriebene Rückstand wird dann mit Petroläther extrahiert, der Extrakt eingedunstet und der Rückstand aus warmem Ligroin umkristallisiert. Hierbei resultieren die wohlausgebildeten Kristalle der neuen Substanz, die von geringen Mengen des Anhydrids leicht zu trennen sind.

Die Ausbeute ist gut.

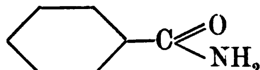
Man bewahrt die Verbindung am besten im Exsikkator im offenen Schälchen über Natronkalk auf, da Chlorwasserstoff schon bei Zimmertemperatur Uebergang in das sym. Chlorid bewirkt.

---

[1]) Ber. **46** (1913) 2368; s. auch E. Ott, Ann. **392** (1912) 274.

Eigenschaften: Kompakte kurze Prismen vom Schmp. 89°. Sdp. 275,2° (korr.); verwandelt sich bei der Destillation in gewöhnliches Phthalchlorid zurück. Diese Umlagerung wird auch durch mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade bewirkt.

Benzamid,

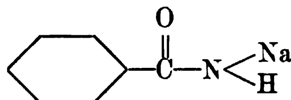


Benzoesäureamid.

Man verreibt nach Lehmann[1]) 10 Teile gepulvertes Ammoniumkarbonat mit 5 Teilen Benzoylchlorid, erwärmt das Gemisch auf dem Wasserbade, bis der Geruch des Benzoylchlorids verschwunden ist, zieht dann mit kaltem Wasser die Ammoniumsalze aus und kristallisiert das zurückbleibende Benzamid aus heissem Wasser um.

Eigenschaften: Farblose Blättchen vom Schmp. 128°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem.

Benzamidnatrium,



Nach Curtius[2]) verfährt man folgendermassen:

50 g bei 100° getrocknetes reines Benzamid werden in einem Rundkolben von 1 Liter Inhalt mit 300 g trockenem Benzol versetzt. In die Flüssigkeit presst man etwas weniger als die berechnete Menge (8,5 g statt 9,5 g) Natrium als Draht ein, und erhitzt am Rückflusskühler zum Sieden, bis das Metall völlig verschwunden ist. Unter regelmässiger andauernder Wasserstoffentwicklung scheidet sich Benzamidnatrium als überaus feine, schneeweisse Masse aus. Erst durch etwa 30stündiges Kochen wird die Operation vollständig beendet, da die letzten Reste von Natrium, von der ausgeschiedenen Substanz umhüllt, nur sehr schwer in Reaktion treten.

Man saugt die ausgeschiedene Masse gut ab und bringt sie sofort in einem Drechselschen Extraktionsapparat auf ein geräumiges Faltenfilter, um die kleine Menge überschüssigen Benzamids durch etwa 20stündiges Auskochen mit Aether vollständig zu entfernen. Schliesslich leitet man einen Strom reiner, trockener und kohlensäurefreier Luft durch den

[1]) Z. physiol. Chem. 17 (1893) 407.

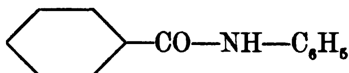
[2]) Ber. 23 (1890) 3038.

Extraktionsapparat, klopft den Inhalt des Filters in eine grosse Reibschale, zerdrückt die Masse schnell zu einem feinen Pulver und bewahrt sie im Exsikkator über Aetzkali und Schwefelsäure auf.

Das so dargestellte Produkt ist sehr rein.

Eigenschaften: Feines weisses Pulver. Nicht unzersetzt löslich in Alkohol. Unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol. Aeusserst empfindlich gegen Wasser.

Benzanilid,



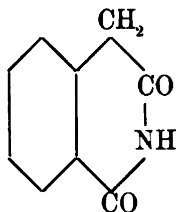
Benzoylanilin.

Nach Hübner[1]) verfährt man folgendermassen:

Man kocht äquivalente Mengen Benzoesäure und Anilin in einem Kolben mit oben umgebogenen Kühlrohr derart, dass das gebildete Wasser und nur wenig Anilin abdestilliert und setzt das Erhitzen fort, bis keine Wasserbildung mehr zu beobachten ist. Das mitgerissene Anilin kann man im Kolben ersetzen. Der flüssige Kolbeninhalt wird darauf in eine Porzellanschale gegossen, nach dem Erhärten fein zerrieben, mit verdünnter kalter Salzsäure, dann mit Wasser, darauf mit verdünnter kalter Sodalösung und endlich wieder mit Wasser gewaschen. Durch einmaliges Umkristallisieren aus Alkohol erhält man die Substanz ganz rein.

Eigenschaften: Blättchen vom Schmp. 163°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leichter in Alkohol.

Homo-o-phthalimid,



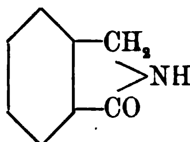
Nach Gabriel[2]) werden 100 g Homo-o-phthalsäure in überschüssigem, wässerigem Ammoniak gelöst. Die Lösung des gebildeten Diammoniumsalzes engt man auf dem Wasserbade ein und trocknet sie schliesslich bei höherer Temperatur ein. Die erhaltene Salzmasse erhitzt man dann über freier Flamme, so lange Wasser und Ammoniak ent-

[1]) Ann. **208** (1881) 291.
[2]) Ber. **19** (1886) 1654.

weichen. Schliesslich destilliert man die resultierende gelbe Schmelze im Vakuum und kristallisiert das Destillat aus Alkohol oder Eisessig um.

Eigenschaften: Kurze Nadeln vom Schmp. 233°. Schwer löslich in siedendem Alkohol. Leicht löslich in verdünnter Natronlauge; die Lösung zeigt grünliche Fluoreszenz.

Phthalimidin,



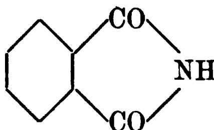
Phthalimid lässt sich nach folgender Vorschrift von Gräbe[1]) zu Phthalimidin reduzieren:

Es werden 100 g fein gepulvertes Phthalimid und 170 g granuliertes Zinn in einem Kolben von ca. 1 Liter Inhalt mit 150 ccm Wasser übergossen und auf dem Wasserbade erwärmt. Man lässt dann aus einem Tropftrichter 500 ccm rohe Salzsäure (spez. Gew. 1,175) langsam zufliessen, so dass in 1 bis 2 Stunden alle Säure zugegeben ist. Man fährt mit dem Erwärmen auf dem Wasserbade fort, bis alles Zinn und alles Phthalimid gelöst ist. Die Zeitdauer hängt wesentlich von der mehr oder weniger feinen Verteilung des Zinns ab. Man lässt etwas erkalten, giesst die Flüssigkeit in eine Schale oder ein Becherglas und fällt das Zinn durch Zink, welches man am besten in Form von Blech eintaucht. Man wendet etwa 100 g Zinkstreifen an. Sowie kein Zinn mehr gefällt wird, filtriert man die Lösung und kocht das Zinn mit heissem Wasser aus. Zu der Flüssigkeit giesst man eine konzentrierte Lösung von 70 g Natriumnitrit (90—95proz.). Es beginnt sofort eine Fällung von Nitrosophthalimidin. Im ersten Augenblick erscheint die Lösung zuweilen milchig, aber bald bilden sich die charakteristischen gelben Nadeln. Man lässt mindestens 1 Stunde stehen, filtriert dann und wäscht mit kaltem Wasser aus. Es ist zweckmässig zu einem Teil des Filtrats versuchsweise noch etwas Nitrit zu geben, um sicher zu sein, dass alles gefällt ist. Um die Nitrosoverbindung in Phthalimidin überzuführen, erwärmt man das feuchte Produkt mit 60—75 g starker Salzsäure, bis es unter Entwicklung roter Dämpfe von salpetriger Säure sich gelöst hat. Dampft man die Lösung ein, so verliert sie Salzsäure und man erhält ein Gemenge von Phthalimidin und dessen Chlorhydrat. Zum Reinigen macht man mit Natronlauge alkalisch und schüttelt mit Chloroform aus, worin das Phthalimidin sich leicht löst. Dann dampft man das Chloroform ab und kristallisiert den Rückstand mit Wasser um.

[1]) Ann. **247** (1888) 291.

Eigenschaften: Säulen oder Nadeln vom Schmp. 150°. Die Verbindung destilliert bei 336—337° unter 730 mm Druck. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, weniger in kaltem Wasser. Mit Säure entstehen gut kristallisierte Salze.

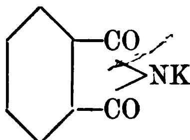
Phthalimid,



Zur Darstellung von Phthalimid erhitzt man Phthalsäureanhydrid in einer tubulierten Retorte unter Ueberleiten von trockenem Ammoniakgas. Sobald die Bildung von Wasser aufgehört hat, destilliert man das Reaktionsprodukt im Ammoniakstrom über.

Eigenschaften: Zarte weisse Blättchen vom Schmp. 233,5° (korr.). Fast unlöslich in Benzol, unlöslich in Ligorin; ziemlich leicht löslich in heissem Eisessig.

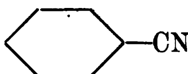
Phthalimidkalium,



Man vermischt nach Cohn[1]) eine alkoholische Lösung von Phthalimid mit der berechneten Menge alkoholischem Kali, worauf die Verbindung sich kristallisiert ausscheidet.

Eigenschaften: Weisse Blättchen, schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether. Wandelt sich beim Kochen mit Wasser in phthalimidsaures Kalium um.

Benzonitril,



Phenylzyanid.

H. Erdmann[2]) empfiehlt die folgende Ausführungsweise der Sandmeyerschen Reaktion:

[1]) Ann. **205** (1880) 301.

[2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

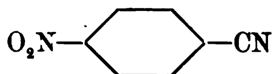
In einem Rundkolben von ca. $2^1/_2$ Liter Inhalt löst man 685 g kristallisiertes Kupfervitriol in 1 Liter warmem Wasser auf und führt das Salz durch Einfliessenlassen einer Lösung von 355 g Zyankalium in 500 ccm Wasser in weisses Kupferzyanür über. (Abzug, jedoch ohne Lockflamme wegen der Brennbarkeit des Zyans!) Das abgeschiedene Kupferzyanür wird dekantiert und zweimal mit Wasser gewaschen. Nun werden 170 g Anilin in eine Mischung von 150 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 800 ccm Wasser eingetragen; der entstandene dicke Brei von Anilinsulfat wird nach dem Wiedererkalten mit 1200 ccm Wasser verdünnt. Hierzu fügt man noch $1^1/_2$ kg fein zerstossenes Eis und lässt, sobald die Temperatur auf 0° gesunken ist, unter tüchtigem Rühren eine Lösung von 130 g Natriumnitrit in 1 Liter Wasser einlaufen. Sobald die Diazolösung nach fünfminutenlangem Stehen Jodkaliumstärkepapier noch kräftig blau färbt, ist die Diazotierung beendet.

Jetzt bringt man das feuchte Kupferzyanür in einen Tontopf von 5 Liter Inhalt, giesst, ohne Zeit zu verlieren die erhaltene Diazolösung unter tüchtigem Umrühren zu dem Kupferzyanür und lässt zur Beendigung der Reaktion bis zum nächsten Tag stehen. Alsdann entfernt man die überstehende Flüssigkeit mittels eines Hebers von dem am Boden abgesetzten Oel, destilliert dieses mit Wasserdampf und trennt das Nitril im Scheidetrichter von dem mit überdestilliertem Wasser. Nach dem Trocknen über grob zerstossenem Kali wird fraktioniert, wobei reines Benzonitril bei 184° übergeht.

Eigenschaften: Farblose, ähnlich wie Benzaldehyd riechende Flüssigkeit, welche bei 184° siedet. Erstarrt in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether, und schmilzt wieder bei —17°. Spez Gew. 1,0084 (bei 16,8°).

Benzonitril ist mischbar mit Alkohol und Aether und löst sich in 100 Teilen siedenden Wassers. Beim Kochen mit Kali zerfällt es in Benzoat und Ammoniak.

p-Nitrobenzonitril,



Man verfährt nach Sandmeyer[1]) folgendermassen:

13,8 g fein gepulvertes p-Nitranilin werden in einem Kolben mit 500 g Wasser und 20,6 g konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1,17) übergossen. Zu dieser Mischung werden 7 g Natriumnitrit, gelöst in 40 g Wasser, zugesetzt. Das p-Nitranilin löst sich in der verdünnten Salzsäure nur zum Teil, weshalb man nach Zusatz des Nitrits unter häufigem

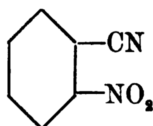
[1]) Ber. **18** (1885) 1492.

Durchschütteln des Kolbeninhaltes so lange warten muss (etwa 1 Stunde), bis die Kristalle des Nitranilins vollständig verschwunden sind und sich unter Entfärbung der braunen Lösung die gebildete Diazoverbindung in reichlicher Menge in gelben Flocken abscheidet. Die Diazotierung wird befördert durch gelindes Erwärmen auf ca. 25 °.

Unterdessen wird in einem grossen Kolben eine Kupferzyanürzyankaliumlösung bereitet durch Eintragen von 28 g 96proz. Zyankalium in die fast siedende Lösung von 25 g Kupfervitriol in 150 g Wasser. (Abzug!) In diese auf etwa 90 ° erhitzte und fortwährend in Bewegung erhaltene Lösung wird nun die oben beschriebene, die Diazoverbindung enthaltende Flüssigkeit in kleinen Portionen eingegossen. Jeder Zusatz derselben verursacht unter stürmischer Stickstoffentwicklung einen voluminösen Niederschlag, der beim Umschütteln wieder zusammenfällt. Zum Schluss wird der ganze Inhalt des Kolbens einige Minuten aufgekocht, hierauf gut gekühlt und das ausgeschiedene Nitrobenzonitril abfiltriert. Dasselbe ist stark mit Kupferzyanür verunreinigt und lässt sich von demselben nicht vollständig durch Umkristallisieren, wohl aber durch Sublimation trennen.

Eigenschaften: Schwach gelbliche, lange, federförmige Kristalle vom Schmp. 146 ° (nach Fricke 147 °). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig.

o-Nitrobenzonitril,



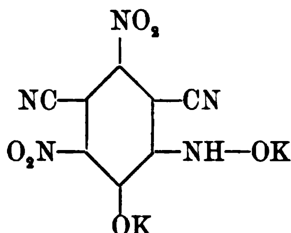
Die Darstellung von o-Nitrobenzonitril kann nach folgender Vorschrift von Pinnow und Müller[1]) geschehen:

30 g feingepulvertes o-Nitranilin werden in 41,9 g Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 eingetragen; nach einigem Stehen werden auf einmal 300 ccm Wasser zugegeben. Die durch Dissoziation des Chlorhydrates bewirkte feine Verteilung der Base erleichtert die Diazotierung. Nachdem unter guter Kühlung und häufigem Umschütteln 15 g Natriumnitrit langsam eingetragen sind, wird nach einstündigem Stehen die Masse in eine frisch bereitete siedende Kupferzyanürzyankaliumlösung eingegossen (54,6 g Kupfervitriol, 61 g Zyankalium von 98%, 330 ccm Wasser). Das gebildete Nitrobenzonitril wird durch Uebertreiben mittels überhitzten Wasserdampfes gereinigt.

[1]) Ber. 28 (1895) 151.

Eigenschaften: Gelbliche seideglänzende Nadeln vom Schmp. 109°. Etwas löslich in siedendem Wasser, schwer in kaltem Wasser und in Ligroin. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. Benzol und Eisessig.

Isopurpursaures Kalium,



Nach Borsche und Böcker[1]) löst man 10 g Pikrinsäure in 170 ccm Alkohol und vermischt die Lösung bei Zimmertemperatur langsam unter Umrühren mit einer Lösung von 10 g Zyankalium in 40 ccm Wasser. Die Mischung erwärmt sich nach kurzer Zeit, doch geht die Temperatur gewöhnlich nicht über 30° hinaus. Man rührt gut durch, bis das Ganze eine homogene, dunkelrote Masse bildet, lässt dann einige Stunden stehen und kristallisiert aus heissem Wasser um.

Eigenschaften: Die freie Isopurpursäure existiert nicht. Das Kaliumsalz bildet braunrote, grün glänzende Schuppen. Es ist in kaltem Wasser wenig löslich. Explodiert bei 215° und beim Uebergiessen mit konzentrierter Schwefelsäure.

p-Tolunitril,



Zur Darstellung von p-Tolunitril eignet sich folgende Vorschrift von H. Erdmann[2]):

In einem Rundkolben von ca. $2^1/_2$ Liter Inhalt löst man 685 g kristallisiertes Kupfervitriol in 1 Liter warmem Wasser auf und führt das Salz durch Einfliessenlassen einer Lösung von 355 g Zyankalium in 500 ccm Wasser in weisses Kupferzyanür über. Das abgeschiedene Kupferzyanür wird dekantiert und zweimal mit Wasser gewaschen.

Nun werden 190 g p-Toluidin in eine warme Mischung von 150 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 800 ccm Wasser eingetragen; der ent-

[1]) Ber. 37 (1904) 4396.

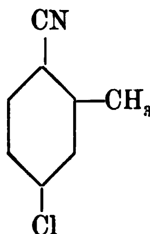
[2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke; s. auch Henle, Anleitung f. d. org. Prakt.; Akad. Verlagsanstalt, 2. Aufl., S. 120.

standene dicke Brei von p-Toluidinsulfat wird mit 1200 ccm heissem Wasser verdünnt. Man lässt unter Umrühren erkalten. Dann gibt man zu dem dünnen, feinkörnigen Kristallbrei $1^1/_2$ kg fein geschlagenes Eis und lässt, sobald die Temperatur auf 0° gesunken ist, unter tüchtigem Umrühren eine Lösung von 130 g Natriumnitrit in 1 Liter Wasser einlaufen. Sobald die Diazolösung nach fünfminutenlangem Stehen Jodkaliumstärkepapier noch kräftig blau färbt, ist die Operation beendet.

Jetzt bringt man das feuchte Kupferzyanür in einen Tontopf von 5 Liter Inhalt, giesst die Diazolösung unter tüchtigem Umrühren darauf und lässt zur Vollendung der unter Aufbrausen erfolgenden Reaktion bis zum nächsten Tage stehen. Hierbei scheidet sich das rohe Nitril als gelbbraunes Oel am Boden ab. Man hebert die Hauptmenge der Lösung ab und treibt den Rückstand in einem kräftigen Wasserdampfstrom über. In der gekühlten Vorlage erstarrt das Tolunitril zu einer aus gelblichweissen, spiessförmigen Nadeln bestehenden Masse, die sich häufig auch schon im Kühlrohr absetzt, aber durch Abstellen des Kühlwassers leicht wieder zum Schmelzen gebracht wird. Die Kristalle werden auf einem Filter gesammelt und auf Tonplatten getrocknet.

Eigenschaften: Gelblichweisse Kristalle vom Schmp. 28,5°. Sdp. 217,8°. Lässt sich durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ($3H_2SO_4 : 1H_2O$) zu Toluylsäure verseifen.

2-Zyan-5-Chlor-toluol,



p-Chlor-o-tolunitril.

Eine von Claus und Stapelberg[1]) stammende Methode zur Darstellung des 2-Zyan-5-Chlor-toluol wird nach H. Erdmann[2]) in folgender Weise ausgeführt:

250 g kristallisierter Kupfervitriol werden in 300 ccm heissem Wasser gelöst. Zu der heissen Lösung lässt man aus einem Tropftrichter eine Lösung von 130 g Zyankalium in 200 ccm Wasser zutropfen. Den ausgefallenen weissen käsigen Niederschlag von Kupferzyanür trennt man durch Dekantieren von der nur noch schwach bläulich gefärbten Lösung, wäscht ihn mit Wasser und suspendiert ihn in 200 ccm Wasser.

---

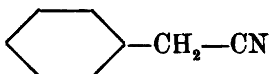
[1]) Ann. **274** (1893) 287.

[2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

Nun löst man 140 g p-Chlor-o-toluidin in 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 1 Liter Wasser und kühlt diese Lösung durch Eintragen von Eis auf 5° ab. Zur abgekühlten Flüssigkeit lässt man unter ständigem Rühren allmählich eine Lösung von 92 g Natriumnitrit in 300 ccm Wasser einfliessen. Die so erhaltene Diazolösung giesst man unter Umschütteln zum Kupferzyanür und lässt über Nacht stehen. Das gebildete Nitril wird mit Wasserdampf übergetrieben. Man erhält es hierbei als ein schwach gelbes, bald kristallinisch erstarrendes Oel.

Eigenschaften: Lange, schwach gelbliche Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. 67°. In warmem Wasser etwas löslich.

Benzylzyanid,



Phenylessigsäurenitril.

Zur Darstellung von Benzylzyanid verfährt man nach Mann[1]) folgendermassen:

In einem mit Rückflusskühler verbundenen Rundkolben von 2 Liter Inhalt löst man 120 g reines Zyankalium (99proz.) in 110 ccm Wasser, giesst zu der erwärmten Lösung allmählich durch das obere Ende des Kühlrohrs eine Lösung von 180 ccm Benzylchlorid in 250 ccm Alkohol und hält das Ganze etwa 4 Stunden hindurch auf einem Volhardschen Gasofen in gelindem Sieden. Der Kolbeninhalt teilt sich alsbald in zwei Schichten, deren obere während des Siedens eine braunrote Farbe annimmt. Gleichzeitig scheiden sich am Boden und an den Wandungen des Gefässes Kristalle von Chlorkalium ab. Nach dem Erkalten wird die obenauf schwimmende alkoholische Lösung von Benzylzyanid von der unteren wässerigen Flüssigkeit und dem ausgeschiedenen Chlorkalium abgegossen und über freier Flamme destilliert. Nachdem der Alkohol und das Wasser entfernt sind, steigt das Thermometer rasch auf 195°; der zwischen 190—240° siedende Anteil wird gesondert aufgefangen und liefert bei nochmaliger Rektifikation ein farbloses, zwischen 210—235° siedendes Produkt, das hauptsächlich aus Benzylzyanid besteht. Durch nochmalige Destillation wird die Verbindung rein gewonnen.

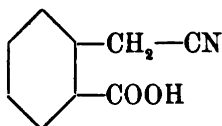
Ausbeute ca. 80%.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 231,7° (korr.) und vom spez. Gew. 1,0155 bei 8°.

---

[1]) Ber. **14** (1881) 1645.

Benzylzyanid-o-karbonsäure,



Phthalid vereinigt sich mit Zyankalium beim Erhitzen nach folgendem Reaktionsschema:



$$C_6H_4<{CH_2 \atop CO}>O + KCN = C_6H_4<{CH_2 \cdot CN \atop COOK}$$

Die Operation wird präparativ nach W. Wislicenus [1]) in folgender Weise ausgeführt:

Je 20 g Phtalid werden mit 20 g trockenem Zyankalium von 96% fein gemischt und im Oelbade auf 180—185° erhitzt. Bei 175° ungefähr beginnt die anfangs breiige Masse sich dunkel zu färben und nach 3 bis 4 Stunden findet ein rasch fortschreitendes Erstarren der flüssigen Schicht statt. In diesem Augenblick läst man erkalten. Die Schmelze enthält kein Phthalid mehr und wird von wenig kaltem Wasser mit dunkelroter Farbe gelöst. Diese Lösung versetzt man mit verdünnter Salzsäure bis zur eben beginnenden Trübung. Hiedurch scheidet sich der grösste Teil einer färbenden Verunreinigung dickölig aus. Man filtriert, schüttelt das Filtrat mit Tierkohle, filtriert nochmals und säuert das Filtrat an. Es fällt ein schwach gefärbter, kristallinischer Niederschlag in erheblicher Menge (90—95% vom angewandten Phthalid) aus. Derselbe wird abfiltriert und aus schwach erwärmtem Eisessig umkristallisiert. Aus der Mutterlauge kann durch Ausziehen mit Aether noch ein wenig Substanz gewonnen werden.

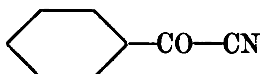
Erhitzt man die Mischung des Phthalids mit dem Zyankalium zu lange oder höher als angegeben, so bläht sich die Masse auf und löst sich nach dem Erkalten nicht mehr vollständig in Wasser.

Eigenschaften: Weisses, undeutlich kristallisiertes Pulver, welches bei 116° schmilzt. Fast unlöslich in Wasser und kaltem Eisessig, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Wird auch von wässerigem Ammoniak, Alkalien und Alkalikarbonaten leicht aufgenommen.

---

[1]) Ann. **233** (1886) 102.

Benzoylzyanid,

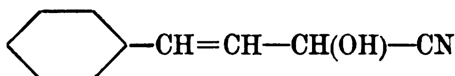


Benzoylameisensäurenitril.

Man erhitzt nach Vorländer[1]) ein Gemisch von 1 Teil Benzoylchlorid und $1^1/_2$ Teilen Quecksilberzyanid am Rückflusskühler langsam bis zum Sieden und destilliert dann im Vakuum ab. Das rohe Ketonitril wird, wenn es noch chlorhaltig ist, nochmals über $^1/_2$ Gewichtsteil Quecksilberzyanid destilliert und aus Petroläther oder Ligroin (unter nachheriger Kühlung) umkristallisiert.

Eigenschaften: Farblose Kristalle vom Schmp. 32°. Sdp. 205 bis 208° (unter geringer Zersetzung). Wird beim Erwärmen mit Kalilauge gespalten in Zyankalium und benzoesaures Kalium.

Phenyl-α-oxykrotonsäurenitril,



Einer Darstellungsmethode von Peine[2]) gibt H. Erdmann[3]) folgende Ausführungsform:

In einen Literkolben bringt man 55 g fein gepulvertes reines Zyankalium, 100 ccm Zimtaldehyd und 100 ccm Aether. Dann kühlt man den Kolben durch eine Kältemischung ab und lässt durch einen zur feinen Spitze ausgezogenen Tropftrichter, der mittels eines nicht luftdicht schliessenden Korks aufgesetzt ist, unter gutem Umschütteln 100 ccm konzentrierte Salzsäure allmählich zutropfen.

Der ätherische Auszug des Reaktionsproduktes gibt nach dem Verdunsten des Aethers, besonders leicht auf Zusatz von Ligroin, eine feste kristallinische Masse, welche durch Lösen in Benzol oder Chloroform und Fällen dieser Lösungen mit Ligroin in reinem Zustande erhalten wird.

Eigenschaften: Kristallkörner, welche bei 75° (nach Pinner 81°) schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform; unlöslich in Ligroin.

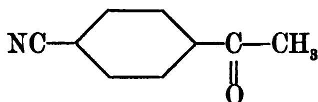
---

[1]) Ber. **44** (1911) 2467.

[2]) Ber. **17** (1884) 2113.

[3]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

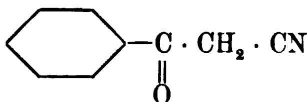
p-Zyanazetophenon,



Nach Ahrens[1]) wird p-Amidoazetophenon mit Natriumnitrit diazotiert und die Diazolösung allmählich in eine heisse Kupferzyanürzyankaliumlösung unter fortwährendem Umschütteln eingetragen. Es tritt heftige Stickstoffentwicklung ein, und das in Wasser fast unlösliche Reaktionsprodukt schwimmt nach dem Erkalten als harzige, feste Masse auf der Flüssigkeit. Das so gebildete Zyanid wird mit dem zugleich ausgefallenen Kupferzyanür abfiltriert und mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein gelber Kristallbrei, der mit Tierkohle gekocht und aus wässerigem Alkohol umkristallisiert die Verbindung rein liefert.

Eigenschaften: Farblose Nadeln vom Schmp. 60—61°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Benzoylazetonitril,



ω-Zyanazetophenon.

Nach Seidel[2]) lässt sich Benzoylazetonitril einfach und in nahezu quantitativer Ausbeute in folgender Weise erhalten:

Man zerreibt Iminobenzoylmethylzyanid (s. dort) möglichst fein, rührt es mit wenig Wasser an, bringt es in einen verhältnismässig grossen Scheidetrichter und schüttelt mit überschüssiger verdünnter Salzsäure tüchtig durch. Nachdem man einige Minuten hat stehen lassen, fügt man noch soviel Wasser zu, dass eine Trennung in 2 Schichten möglich ist, wobei das nicht umgesetzte Nitril zu Boden sinkt, während das Benzoylazetonitril sich als Schaum auf dem Wasser sammelt. Das unveränderte Ausgangsmaterial wird abgelassen, noch einmal fein zerrieben und mit Salzsäure in der gleichen Weise behandelt. Auf diesem Wege gelingt rasch die vollständige Umsetzung.

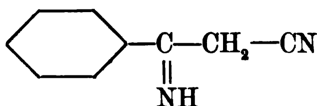
Zur Reinigung wird das Benzoylazetonitril in verdünnter Natronlauge gelöst, filtriert und wieder mit Säuren gefällt. Man trocknet das

[1]) Ber. 20 (1887) 2955.
[2]) J. prakt. Chem. (2) 58 (1898) 134.

Produkt dann sorgfältig, löst es in Benzol und fällt es durch Zusatz von Ligroin wieder aus.

Eigenschaften: Nadeln vom Schmp. 80,5°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Ligroin. Leicht löslich in Alkohol und Aether. sehr leicht in Chloroform und Benzol.

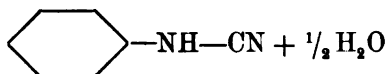
Iminobenzoylmethylzyanid,



Man trägt nach Holtzwart[1]) in die absolut ätherische Lösung eines Gemisches von 2 Mol. Azetonitril und etwas mehr als 1 Mol. Phenylzyanid 2 Atome Natrium (am besten in Form eines feinen Pulvers) ein und erhitzt das Reaktionsgemisch längere Zeit am Rückflusskühler auf dem Wasserbade, bis das gesamte Natrium verschwunden ist. Es bildet sich ein rötlichgrauer Niederschlag, der das Natrium umkleidet und nur langsam reagieren lässt. Der gebildete Niederschlag wird in wenig Wasser eingetragen. Dabei muss man wegen ev. noch vorhandenen metallischen Natriums sehr vorsichtig verfahren (Schutzbrille! Es empfiehlt sich auch, Kohlensäure aufzuleiten). Die Flüssigkeit scheidet ein gelbes Oel aus, das zu einer butterartigen Masse erstarrt. Dieselbe wird abfiltriert, zwischen Filtrierpapier abgepresst und aus einem Gemisch von wenig Essigester und viel Ligorin mehrmals umkristallisiert.

Eigenschaften: Kleine farblose Nadeln vom Schmp. 86°.

Phenylzyanamid,



Zyananilin.

Man löst nach Berger[2]) 50 g Phenylthioharnstoff in 33proz. Kalilauge (enthaltend 250 g KOH) auf dem Wasserbade und setzt allmählich eine konzentrierte heisse Lösung von 125 g kristallisiertem Bleizucker zu. Die Flüssigkeit wird 10—15 Minuten lang im Wasserbade erhitzt und dann vom Bleisulfid abfiltriert. Man neutralisiert das Filtrat nach dem Erkalten vorsichtig mit Essigsäure. Das ausgeschiedene Reaktionsprodukt wird ausgewaschen und aus heissem Wasser umkristallisiert. Enthält die so gewonnene Kristallmasse, wie es bisweilen vorkommt, noch

[1]) J. prakt. Chem. (2) 39 (1889) 242.

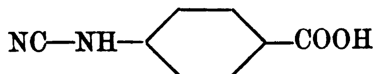
[2]) Monatsh. 5 (1884) 219; A. W. Hofmann, Ber. 18 (1885) 3220.

etwas Blei, so löst man sie zweckmässig nochmals, diesmal aber unter Zusatz von Ammoniak, und fällt die filtrierte Lösung wieder durch Neutralisieren mit Essigsäure.

Eigenschaften: Blättchen vom Schmp. 47°. Schwer löslich in Wasser, äusserst leicht löslich in Alkohol und Aether.

Der Schmelzpunkt der wasserfreien Substanz ist viel niedriger. Im Exsikkator verflüchtigen sich deshalb die Kristalle vorübergehend.

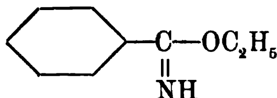
Zyanamidobenzoesäure,



Man leitet nach Traube[1]) in eine alkoholische Lösung von m-Amidobenzoesäure in der Kälte Chlorzyan ein. Es findet augenblickliche Reaktion statt. Nach einigen Sekunden (zu langes Stehen führt zu einer sekundären Reaktion) giesst man die Flüssigkeit in viel Wasser, wobei eine sehr voluminöse Fällung einer rötlich weissen Substanz entsteht, die frei ist von Amidobenzoesäure. Sie kann aus Wasser umkristallisiert werden.

Eigenschaften: Farblose, flache Nadeln, die $^1/_2$ Mol. Kristallwasser enthalten; zersetzt sich beim Erhitzen über 140°, schmilzt aber erst über 200° unter Gasentwicklung. Das Kristallwasser entweicht bei 95—115°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in kochendem. In heissem Alkohol sehr leicht löslich. Ziemlich löslich in Aether und heissem Chloroform. In Benzol nur spurenweise löslich.

Benzimidoäther,



Benzoesäureimidoäther.

Man leitet nach Pinner[2]) unter Kühlung mit Eis trockenen Chlorwasserstoff in ein Gemisch von Benzonitril und absolutem Alkohol bis zur Sättigung ein, lässt die Flüssigkeit einige Tage stehen und dampft im Vakuum ein. Der Rückstand erstarrt innerhalb 24 Stunden fast vollständig zu kristallisiertem Chlorhydrat des Imidoäthers.

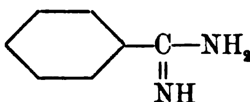
Den freien Imidoäther erhält man, wenn man das Chlorhydrat in absolutem Alkohol löst und in der Kälte mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge versetzt. Man filtriert vom Chlorkalium ab und dampft im Vakuum ein.

[1]) Ber. **15** (1882) 2113.

[2]) Ber. **16** (1883) 1654; Imidoäther, S. 53.

Eigenschaften: Der freie Imidoäther bildet ein Oel. Sein Chlorhydrat kristallisiert in grossen Prismen, die bei 118—120° sich unter Aufschäumen zersetzen. Mit Wasser tritt rascher Zerfall ein in Benzoesäureester und Salmiak.

Benzamidin,



Benzenylamidin.

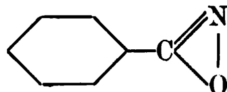
Man trägt nach Pinner [1]) Benzimidoätherchlorhydrat portionsweise in schwaches alkoholisches Ammoniak ein und schüttelt kräftig. Wenn der Ammoniakgeruch verschwunden ist, wird wieder starkes ammoniakalisches Ammoniak zugegossen, dann wieder Imidoäther zugegeben, bis 1 Mol. Ammoniak verbraucht ist. Dann lässt man 2 bis 3 Tage bei 30—35° stehen, filtriert von etwas Salmiak ab und verdampft den Alkohol im Vakuum, wobei das Chlorhydrat des Amidins hinterbleibt.

Zur Darstellung des freien Amidins setzt man zur konzentrierten wässerigen Lösung des Chlorhydrats konzentrierte Natronlauge. Es scheidet sich ein obenauf schwimmendes Oel ab, das ausgeäthert wird. Nach dem Trocknen verdampft man den Aether im Vakuum. Es hinterbleibt das freie Amidin als Oel, welches allmählich kristallinisch erstarrt.

Eigenschaften: Faserig kristallinische Masse vom Schmp. 75 bis 80°. Ziemlich löslich in Wasser, schwer in Aether, sehr leicht in Alkohol. Zerfliesst an der Luft. Reagiert stark alkalisch. Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren.

Das Chlorhydrat kristallisiert aus Wasser und aus wässerigem Alkohol mit 2 Mol. Kristallwasser; es verwittert beim Liegen über Schwefelsäure. Das wasserhaltige Salz bildet grosse, glasglänzende Prismen, die bei ca. 72° schmelzen. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 169°.

Benzonitriloxyd,



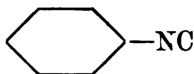
Zur Darstellung von Benzonitriloxyd nach Wieland [2]) werden 2 g reines, gepulvertes Benzhydroxamsäurechlorid, in 20 ccm Wasser suspendiert, unter guter Kühlung im Kältegemisch mit 10 ccm 14proz. Sodalösung versetzt. Dann wird das Gemisch — am besten in einem

[1]) Ber. **11** (1878) 6; Imidoäther, S. 152.
[2]) Ber. **40** (1907) 1670.

dickwandigen Erlenmeyerkolben — etwa 3 Minuten tüchtig durchgeschüttelt; dabei soll stets noch Eis vorhanden sein. Das zuerst auftretende farblose Oel kristallisiert nach kurzer Zeit zu farblosen Nädelchen, die bei Winterkälte auf vorgekühlter Nutsche abgesaugt und dann auf eiskaltem Ton getrocknet werden. Vorher hat man sich an einer Probe durch Ausschütteln mit Aether und Eindampfen mit verdünntem Ammoniak überzeugt, dass das Chlorid völlig umgesetzt (d. h. dass keine abspaltbare Salzsäure zurückgeblieben) ist. Das so erhaltene Benzonitriloxyd ist vollständig rein.

Eigenschaften: Farbloses, leicht bewegliches Oel von stechendem Geruch, der an Senföl und an Nitril erinnert. Erstarrt beim Abkühlen und schmilzt dann bei 15°. Polymerisiert sich nach kurzer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur, indem an den Rändern der Flüssigkeit sich breite Nadeln von Diphenylglyoximperoxyd sich ansetzen; in weniger als 1 Stunde ist die Umsetzung vollkommen beendet.

Phenylisonitril,



Phenylkarbylamin.

Die Darstellung von Phenylisonitril geschieht nach Nef [1]) in folgender Weise:

Zu einer Lösung von 240 g Aetzkali in 800 ccm Alkohol (99proz.) wird langsam mittels eines Tropftrichters eine Lösung von 100 g Anilin in 214 g Chloroform hinzugesetzt; es tritt zuerst eine sehr heftige Reaktion ein, so dass die Flüssigkeit bald zum Kochen kommt, weshalb man fortwährend kühlen muss. Am besten hält man die Temperatur auf etwa 50°. Kühlt man zu stark, so kann plötzlich Reaktion eintreten; dieselbe ist dann gar nicht zu regeln. Nach einigem Stehen, wobei gewöhnlich die Reaktion sich langsam vollendet und Chlorkalium sich in grosser Menge ausscheidet, destilliert man den Alkohol auf dem Wasserbade ab und giesst zum Rückstand (um das Chlorkalium in Lösung zu bringen) 1 Liter Wasser. Nach dem Erkalten wird die obere, aus Anilin und Phenylisonitril bestehende Schicht abgehoben und die wässerige Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird nun mit 120 g Salzsäure (spez. Gew. 1,15), welche man vorher auf 1 Liter verdünnt hat, gewaschen; dies geschieht am besten, indem man zuerst $^3/_4$ der verdünnten Salzsäurelösung und dann den Rest nimmt. Auf diese Weise geht alles nicht angegriffene Anilin, sowie auch entstandenes Diphenylformamidin in die saure Lösung, während das Karbylamin im

[1]) Ann. **270** (1892) 276.

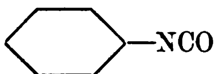
Aether bleibt. Der Aether wird, ohne zu trocknen, abdestilliert und der dunkelbraune Rückstand mit Wasserdampf destilliert, wobei Phenylisonitril sehr rasch als farbloses Oel übergeht, welches sich sehr bald beim Stehen schwach grünlich färbt. Das Destillat wird unter Zusatz von wenig verdünnter Schwefelsäure mit Aether vom Wasser getrennt, mit Aetzkali getrocknet, und nach dem Abdestillieren des Aethers im Vakuum fraktioniert. Das Phenylisonitril destilliert unter Zurücklassung eines geringen blauen Rückstandes (polymeres Produkt) konstant bei 64° unter 20 mm, bei 71° unter 30 mm, bei 78° unter 40 mm Druck.

Das Destillat ist, wie das mit Wasserdampf erhaltene, zuerst vollkommen farblos, wird aber in einigen Minuten schon hellblau, und nach 1 Stunde hat es sich in eine tiefblaue Flüssigkeit umgewandelt, die immer dunkler und nach wochenlangem Stehen dickflüssig wird. Zu gleicher Zeit bemerkt man eine Ausscheidung von roten Nadeln, und nach 3 Monaten hat sich alles in ein festes Harz verwandelt.

Zur Reinigung eines nicht ganz frischen Präparates destilliert man mit Wasserdampf und fraktioniert dann im Vakuum.

Eigenschaften: Farbloses Oel, das unter gewöhnlichem Druck bei 165—166° unter weitgehender Polymerisation siedet. Ueber die Siedepunkte im Vakuum s. oben. Die Substanz besitzt penetranten Isonitrilgeruch. Polymerisiert sich beim Stehen sehr rasch.

Phenylisozyanat,



Nach Henle[1]) verfährt man folgendermassen:

Unter einem gutwirkenden Abzug wird der in der Figur skizzierte Apparat aufgebaut:

1. Phosgenbombe.
2. Quecksilbersicherheitsflasche.
3. Leere Waschflasche als Schutz gegen das Zurücksteigen.
4. Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure.
5. Weithalsige tubulierte Retorte von 1 Liter Inhalt. Sie wird mit Portionen von 100 g trockenem Anilinchlorhydrat beschickt. Ein weiteres Zuleitungsrohr endet über der Füllung. Man erhitzt in einem Metallbade, ev. in Eisenfeilspänen, auf 280—320° (Thermometer im Bade).
6. Weithalsige tubulierte Vorlage von 1 Liter Inhalt. Sie wird mit Wasser berieselt. Ein weites Luftkühlrohr mit Chlorkalziumrohr führt die entweichenden Gase in den Luftschacht des Abzuges.

[1]) Anleitung f. d. org. präp. Praktikum. Leipzig 1909. Akad. Verlagsgesellschaft.

Wenn die angegebene Temperatur erreicht ist, leitet man einen kräftigen Phosgenstrom über das geschmolzene Anilinchlorhydrat. In der Vorlage sammelt sich als schnell erstarrendes Oel Phenylharnstoffchlorid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot COCl$.

Wenn nichts mehr übergeht, nimmt man die Vorlage ab und verjagt aus derselben den Chlorwasserstoff durch vorsichtiges Erhitzen mit leuchtender Flamme auf dem Drahtnetz. Der verflüssigte Rückstand wird rektifiziert, wozu man sich wieder einer Retorte und der schon benutzten Vorlage bedient. Sdp. 163^{0}.

Fig. 27.

Aus Henle: Praktikum.

Ausbeute: Aus 450 g Anilinchlorhydrat 300 g Phenylisozyanat (72% der Theorie). Phenylisozyanat ist sorgsam vor Feuchtigkeit zu schützen und nur eingeschmolzen aufzubewahren.

Eigenschaften: Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von stechendem, zu Tränen reizendem Geruch. Sdp. 166^{0}; spez. Gew. 1,092 (bei 15^{0}). Wird von Wasser zersetzt unter Bildung von Carbanilid und Kohlensäure.

Benzoylisozyanat,

—CO—N=CO

Billeter[1]) empfiehlt folgende Darstellungsweise von Benzoylisozyanat:

In einem Destillierkolben setzt man zu 40 g Benzoylchlorid die Hälfte der theoretischen Menge von zyansaurem Silber (22 g) portionsweise unter Kühlung und unter starkem Umschütteln. Nach Beendigung der Reaktion, die von Kohlensäureentwicklung begleitet ist, destilliert

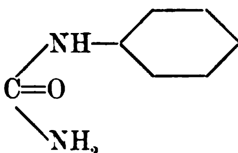
[1]) Ber. **36** (1903) 3218.

man das Reaktionsprodukt im Vakuum, indem man als Vorlage wiederum einen Destillierkolben nimmt und die Temperatur des Oelbades nicht über 120° steigen lässt. Zwischen Pumpe und Vorlage ist ein Trockenturm einzuschalten; auch die Luft, die durch die Kapillarröhre in den Destillierkolben eingeführt wird, muss gut getrocknet sein.

Dem Destillat fügt man die zweite Hälfte von zyansaurem Silber hinzu und destilliert noch einmal mit derselben Vorsicht. Nach erneutem Destillieren über einer kleinen Menge zyansaurem Silber resultiert fast reines Benzoylisozyanat. Zur vollkommenen Reinigung wird die Flüssigkeit in Eis zum Erstarren gebracht und nach teilweisem Auftauen das Flüssige abgegossen. Der geschmolzene Rest wird mit einigen Kubikzentimetern reinen, über Phosphorpentoxyd destillierten Aethers versetzt und von neuem abgekühlt. Die nun abgeschiedenen Kristalle sind reines Benzoylisozyanat.

Eigenschaften: Benzoylisozyanat kristallisiert aus der in Eis gekühlten, konzentrierten ätherischen Lösung in prachtvollen, zentimeterlangen, farblosen Prismen, die bei 25,5—26° schmelzen und gegen Feuchtigkeit äusserst empfindlich sind. An der Luft bedecken sie sich mit einer Kruste von Benzamid. Das geschmolzene Zyanat bildet eine farblose Flüssigkeit von schwachem, unangenehmem Geruch, die mit Aether und Benzol in jedem Verhältnis mischbar ist. Unter 10 mm Druck siedet es bei 88°, unter 724 mm ohne Zersetzung bei 202,5—204°. Beim Aufbewahren verwandelt es sich, vermutlich infolge von Polymerisation, in eine weisse, undurchsichtige, krümelige, durch Wasser zersetzbare Masse.

Phenylharnstoff,

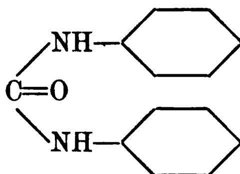


Nach Weith[1]) wird Anilin (1 Mol.) in der berechneten Menge Salzsäure (1 Mol.) gelöst. Die Lösung versetzt man mit der äquivalenten Menge Kaliumzyanatlösung. Der ausgeschiedene Phenylharnstoff wird aus heissem Wasser umkristallisiert.

Eigenschaften: Grosse Blätter (aus Wasser) oder Nadeln, die bei 147° schmelzen. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in siedendem. Leicht in Alkohol und Aether.

[1]) Ber. **9** (1876) 820.

Sym. Diphenylharnstoff,

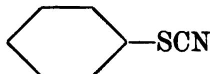


Nach Hentschel[1]) leitet man in eine wässerige Suspension von Anilin unter Umschütteln oder Rühren so lange Phosgen ein, bis ein homogener Brei entstanden ist und selbst unter der Lupe keine Oeltröpfchen mehr nachzuweisen sind.

Zur Trennung von dem gleichzeitig gebildeten Anilinchlorhydrat saugt man das Reaktionsprodukt ab, kocht mehrmals mit verdünnter Salzsäure aus und kristallisiert aus Alkohol um. Grössere Mengen der Substanz reinigt man zweckmässiger nicht durch Umkristallisieren, sondern durch Destillation.

E i g e n s c h a f t e n : Glänzende farblose Nadeln vom Schmp. 234°. Sdp. 260°. Nur wenig löslich in Wasser, ziemlich reichlich in Alkohol und Aether.

Phenylrhodanid,



Rhodanbenzol.

Nach G a t t e r m a n n und H a u s s k n e c h t[2]) werden 31 g Anilin in einem Gemisch von 100 g konzentrierter Schwefelsäure und 200 g Wasser gelöst und in bekannter Weise mit 23 g Natriumnitrit diazotiert. Zu dieser Diazolösung fügt man dann eine konzentrierte wässerige Lösung von 35 g Rhodankalium und hierauf allmählich eine Paste von Kupferrhodanür. Letztere wird dargestellt, indem ein Gemisch von 80 g Kupfervitriol und 150 g Eisenvitriol in Wasser gelöst und mit 35 g Rhodankalium gefällt werden. Durch Filtration wird das reine Kupferrhodanür von der Flüssigkeit getrennt. In der Kälte findet hierbei eine lebhafte Stickstoffentwicklung statt; man beschleunigt die Reaktion durch häufiges Umrühren, was am besten mittels einer Turbine geschieht. Nach 3 Stunden ist die Reaktion beendet, und man kann das Phenylrhodanid mit Wasserdampf übertreiben und durch Rektifikation leicht reinigen.

Die Ausbeute ist recht gut.

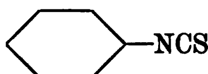
E i g e n s c h a f t e n : Flüssigkeit vom Sdp. 231° (korr.). Spez. Gew. 1,155 bei 17,5°.

---

[1]) J. prakt. Chem. (2) **27** (1883) 499.

[2]) Ber. **23** (1890) 739.

Phenylsenföl,



Phenylisothiozyanat; Thiokarbanil.

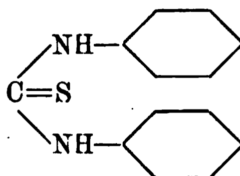
Gattermann[1]) gibt folgende bewährte Vorschrift:

30 g rohes Thiokarbanilid werden in einem Kolben von etwa 400 ccm Inhalt mit 120 g konzentrierter Salzsäure versetzt und unter dem Abzug am absteigenden Kühler auf einem Sandbade mit grosser Flamme bis zum Sieden der Salzsäure erhitzt. Sobald im Kolben nur noch etwa 20 ccm Flüssigkeit zurückgeblieben sind, unterbricht man die Destillation. Das Destillat wird mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt, das Senföl im Scheidetrichter getrennt, mit wenig Chlorkalzium getrocknet und destilliert.

Ausbeute fast quantitativ.

Eigenschaften: Farblose, stechend riechende Flüssigkeit vom Sdp. 222°. Mit Wasser nicht mischbar; leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

Sulfokarbanilid,



Diphenylthioharnstoff.

Nach E. Fischer[2]) verfährt man folgendermassen:

50 g Anilin, 50 g Alkohol, 50 g Schwefelkohlenstoff und 0,25 g kristallisierter Schwefel werden an einem gut wirkenden Rückflusskühler im Wasserbade unter einem Abzug 5—6 Stunden zum gelinden Sieden erhitzt. Die Mischung erstarrt allmählich zu einem Brei von blätterigen Kristallen. Zum Schluss wird der Schwefelkohlenstoff am absteigenden Kühler aus dem Wasserbade abdestilliert und der Rückstand zur Entfernung von unverändertem Anilin mit kalter, stark verdünnter Salzsäure gewaschen. Die abfiltrierten Kristalle werden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade in viel Alkohol gelöst; die Lösung wird siedend filtriert und zum Filtrat so viel heisses Wasser hinzugesetzt, dass eben eine Trübung entsteht. Beim Erkalten scheidet sich das Sulfokarbanilid kristallinisch aus. Es wird abfiltriert und im Dampfschrank getrocknet.

Ausbeute fast quantitativ.

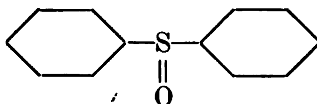
---

[1]) Die Praxis des org. Chemikers. Leipzig 1910. Verlag von Veit & Co.

[2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Verlag von F. Vieweg & Sohn, Braunschweig.

Eigenschaften: Farblose glänzende Blättchen vom Schmp. 152°. Kaum löslich in Wasser, leicht in heissem Alkohol. Auch in wässerigen Alkalien löslich.

Diphenylsulfoxyd,



Thionylbenzol.

I. Aus Benzol und Thionylchlorid.

Nach Colby und Loughlin[1]) verfährt man folgendermassen:

50 g Benzol und 16 g Thionylchlorid werden in einem Kolben, welcher mit einem Rückflusskühler versehen ist, in kaltes Wasser eingetaucht. Die Mischung in dem Kolben wird portionsweise mit Aluminiumchlorid versetzt. Das Aluminiumchlorid löst sich rasch auf und es entwickelt sich Chlorwasserstoff. Man setzt den Zusatz von Aluminiumchlorid so lange fort, als noch Chlorwasserstoff entweicht (im ganzen werden etwa 30 g $AlCl_3$ verbraucht). Am Ende der Operation werden noch 20 g Benzol hinzugefügt, um die Mischung flüssiger zu machen. Sobald bei frischem Zusatz von Aluminiumchlorid sich kein Chlorwasserstoff mehr entwickelt, wird der Kolben am Rückflusskühler auf dem Wasserbade $^1/_2$ Stunde erhitzt, und nachdem die Mischung erkaltet ist, dieselbe in kaltes Wasser gegossen. Es entsteht ein dickes gelbes Oel. welches auf dem Wasser schwimmt. Dieses Oel wird mit Wasser gewaschen und gelinde erhitzt, um das überschüssige Benzol zu entfernen. Es bleibt nach dem Erkalten eine gelblich wachsartige Masse, welche, aus Petroläther kristallisiert, reines Diphenylsulfoxyd liefert.

Ausbeute 21 g (statt theoretisch 26 g).

II. Aus Diphenylsulfid.

Diphenylsulfoxyd lässt sich auch leicht durch Oxydation von Diphenylsulfid mittels Salpetersäure oder Wasserstoffsuperoxyd erhalten.

Nach Krafft und Lyons[2]) wird 1 Teil Phenylsulfid mit 5 Teilen Salpetersäure vom spez. Gew. 1,10 am Rückflusskühler im Oelbade während 15 Stunden zum gelinden Sieden erhitzt; zweckmässig ist es, ein Gefäss mit so flachem Boden zu nehmen, dass das Oel die wässerige Säure nicht völlig überschichtet, weil sonst plötzlich heftiges Aufkochen erfolgen kann. Schliesslich giesst man unter Umrühren in Wasser, worauf das Oel auch ohne stärkere Abkühlung leicht erstarrt, falls man nur die Anwendung

[1]) Ber. **20** (1887) 197.
[2]) Ber. **29** (1896) 441.

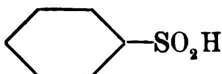
einer Salpetersäure von höheren spez. Gew. als angegeben vermieden hat. Das Produkt wird gewaschen, getrocknet und zweimal aus heissem Ligroin umkristallisiert.

Die Ausbeute ist recht gut.

Nach Hinsberg[1]) eignet sich zur Oxydation von Phenylsulfid sehr gut Wasserstoffsuperoxyd. Man versetzt Phenylsulfid mit der äquivalenten Menge (1 Mol.) 30proz. Wasserstoffsuperoxyd und fügt zu der Mischung so viel Eisessig, dass alles in Lösung geht. Nach Ablauf von 4 Tagen giesst man in Wasser, schüttelt mit Chloroform aus und wäscht die Chloroformlösung mehrfach mit Wasser. Der nach dem Verdunsten des Chloroforms bleibende Rückstand erstarrt alsbald zu strahligen Kristallen von Phenylsulfoxyd. Nach einmaligem Umkristallisieren ist das Produkt rein. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Ein Ueberschuss an Wasserstoffsuperoxyd ist zu vermeiden, da sonst Diphenylsulfon gebildet wird.

Eigenschaften: Farblose Kristalle vom Schmp. 70—71°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, schwer in Ligroin.

Benzolsulfinsäure,



Benzolsufinsäure lässt sich bequem nach folgender Vorschrift von Gattermann[2]) erhalten: 10 g Anilin werden in einer Mischung von 20 g konzentrierter Schwefelsäure und 150 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 8 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser bis zum Eintritt der Jodkaliumstärkereaktion versetzt. Dann wird eine erkaltete Mischung von 40 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 30 ccm Wasser hinzugefügt und unter Kühlung mit Eis so lange Schwefeldioxyd eingeleitet, bis eine Gewichtszunahme von 20—25 g eingetreten ist. Die klare Lösung wird schliesslich unter fortgesetzter Kühlung allmählich mit 50—60 g Kupferpaste[3]) versetzt, wobei mittels einer Turbine die Flüssigkeit gut gerührt werden muss. Wenn die entstehende Stickstoffentwicklung aufgehört hat, ist die Reaktion beendet. Man filtriert dann ab, zieht den Rückstand, der noch ein wenig Sulfinsäure enthält, mit Wasser aus und extrahiert die Lösung mit Aether. Zur Beseitigung einer geringen Menge von alkaliunlöslichen Nebenprodukten schüttelt man die erhaltene ätherische Lösung mit Soda aus, trennt vom Aether und säuert dann die alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an, wodurch die reine Sulfinsäure abgeschieden wird. Durch Extrahieren der Mutterlauge mit Aether und

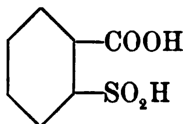
[1]) Ber. **43** (1910) 290.
[2]) Ber. **32** (1899) 1140.
[3]) Bezüglich der Kupferpaste s. unter o-Benzoesulfinsäure.

Verdunsten desselben durch Stehenlassen an der Luft wird eine weitere Menge der Verbindung gewonnen.

Ausbeute an reiner Sulfinsäure 14 g (90% der Theorie).

Eigenschaften: Grosse farblose Prismen, die bei 83—84° schmelzen. Oberhalb 100° zersetzt sich die Verbindung. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem (aus welchem umkristallisiert werden kann). Reagiert stark sauer.

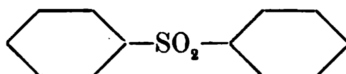
o-Benzoesulfinsäure,



Nach Gattermann [1]) wird eine Lösung von 20 g o-Amidobenzoesäure in einer Mischung von 30 g konzentrierter Schwefelsäure und 100 g Wasser mit einer Lösung von 10,5 g Natriumnitrit in 50 g Wasser diazotiert. In die Lösung leitet man ca. 30 g schweflige Säure ein und versetzt dann unter Kühlung mit Eis mit Kupferpaste [2]), bis bei erneutem Zusatz keine Stickstoffentwicklung mehr eintritt. Während dieser Operation wird die Flüssigkeit mit einer gut wirkenden Turbine gerührt. Man äthert dann sowohl den Niederschlag als auch die Flüssigkeit aus. Nach dem Trocknen mit Glaubersalz wird der Aether abdestilliert. Es hinterbleiben ca. 20 g Sulfinsäure, die aus Eisessig oder verdünntem Alkohol umkristallisiert wird. Die Kristallisation vollzieht sich sehr träge.

Eigenschaften: Kleine, zu Drusen vereinigte Nadeln vom Schmp. 125°.

Diphenylsulfon,



Sulfobenzid.

Diphenylsulfon wird am einfachsten nach folgender Methode von Knapp [3]) erhalten:

Man lässt zu Benzol (2 Mol.) in einem mit Rückflusskühler ver-

---

[1]) Ber. **32** (1899) 1144.

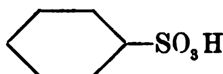
[2]) Ueber die Darstellung von Kupferpaste s. Vanino Bd. I, S. 486. Es lässt sich mit Vorteil auch technische Kupferbronze (Naturkupfer C) verwenden. Da dieselbe gewöhnlich Spuren von Fett enthält und deshalb vom Wasser nicht gut benetzt wird, durchfeuchtet man sie vor dem Gebrauch mit Alkohol und wäscht sie an der Saugpumpe mit Aether aus. Sowohl das Kupferpulver als auch die Bronze kann nach entsprechender Reinigung mehrmals benutzt werden. S. auch Helv. Chim. **5** (1922) 197.

[3]) Z. f. Chemie **1869**, 41.

sehenen Kolben die berechnete Menge Chlorsulfonsäure (1 Mol.) fliessen. Es findet äusserst heftige Einwirkung statt und die Flüssigkeit färbt sich unter Entwicklung von viel Chlorwasserstoff stark braun. Wenn alles zugesetzt ist, erwärmt man noch kurze Zeit, lässt erkalten und giesst die ganze Masse in Wasser. Es scheidet sich dann ein gelblich weisser kristallinischer Körper aus, der nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol schon fast rein ist. Als Nebenprodukte entstehen wenig Benzolsulfochlorid, das vom Wasser als öliges Produkt ausgeschieden wird, und Benzolsulfosäure.

Eigenschaften: Blättchen (aus Alkohol), Prismen (aus Benzol) oder Nadeln (aus heissem Wasser) vom Schmp. 125—126° (Knapp), 128—129° (Freund und Otto). Unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in siedendem. Wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heissem. Ziemlich löslich in Benzol.

Benzolsulfonsäure,



Benzolsulfosäure.

Zur Darstellung erhitzt man nach Michael und Adair[1]) gleiche Volumina Benzol und konz. Schwefelsäure am Rückflusskühler 20—30 Stunden zu gelindem Sieden. Es geht nach und nach etwa $^4/_5$ des angewandten Benzols in Lösung. Längeres Erhitzen bewirkt keine weitere Auflösung.

Aus dem erhaltenen Gemisch isoliert man nach Stenhouse[2]) das Kalziumsalz der Sulfosäure in folgender Weise: Man trennt die schwefelsaure Lösung der Sulfosäure von dem noch vorhandenen Benzol und setzt ihr Wasser (etwa das 20fache Volumen der ursprünglich angewandten Menge Schwefelsäure) zu. Die Lösung, in welcher ev. eine geringe Menge Diphenylsulfon suspendiert ist, wird zum Sieden erhitzt, mit kohlensaurem Kalk neutralisiert, mit weiteren 10 Teilen Wasser verdünnt und nach wenige Minuten langem Sieden vom gebildeten Kalziumsulfat abfiltriert. Das klare Filtrat wird alsdann eingedampft. Die Isolierung der freien Säure geschieht in der Weise, dass man die wässerige Lösung des Kalksalzes genau mit verd. Schwefelsäure fällt, vom Kaliumsulfat abfiltriert und eindampft. Den sirupartigen Rückstand lässt man im Exsikkator kristallisieren.

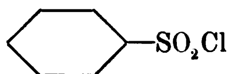
Eigenschaften: Strahlige Kristalle, welche mit 1 (nach Otto $1^1/_2$) Mol. Wasser kristallisieren. Aeusserst löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Benzol.

---

[1]) Ber. **10** (1877) 585.

[2]) Ann. **140** (1866) 286.

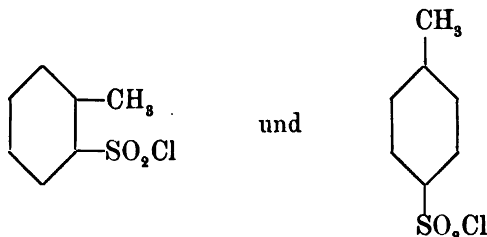
Benzolsulfochlorid,



Man trocknet[1]) benzolsulfonsaures Natrium $^1/_2$ Stunde lang bei 120 °, mischt 20 g des gepulverten Salzes mit 35 g Phosphorpentoxyd in einem Kolben mit Rückflusskühler und schüttelt tüchtig um. Es tritt eine lebhafte Reaktion ein, die man vollendet, indem man noch mehrere Minuten erwärmt. Man lässt darauf das verflüssigte Reaktionsgemisch erkalten und giesst es unter Abkühlen in 250 ccm kaltes Wasser. Unter öfterem Umrühren lässt man nun 3 Stunden stehen, trennt darauf das Oel, trocknet es mit Chlorkalzium und destilliert im Vakuum.

Eigenschaften: Flüssigkeit, welche bei längerem Stehen bei 0 ° zu grossen rhombischen Kristallen erstarrt, die bei 14,5 ° schmelzen. Sdp. 120 ° unter 10 mm Druck. Destilliert unter gewöhnlichem Druck bei 246—247 ° unter starker Zersetzung. Löst sich nicht in Wasser und wird kaum davon angegriffen. Leicht löslich in Alkohol.

o-Toluolsulfochlorid und p-Toluolsulfochlorid,



Die Chloride der beiden Sulfosäuren entstehen nebeneinander in guten Ausbeuten nach folgender Patentvorschrift der Firma Société chimique des usines du Rhône[2]):

In 400 Teile auf 0 ° abgekühlte Chlorsulfonsäure lässt man unter beständigem Rühren langsam 100 Teile Toluol einfliessen, wobei zu beobachten ist, dass die Temperatur + 5 ° nicht übersteigt. Nachdem alles Toluol eingetragen ist, wird das Gemisch noch während 12 Stunden bei einer Temperatur zwischen 0 ° und 5 ° beständig gerührt. Man giesst dann das Reaktionsgemisch auf Eis, wobei die Sulfochloride sich flüssig abscheiden. Sie werden durch Dekantieren abgetrennt. Das erhaltene Gemisch der beiden Chloride wird nun 12 Stunden lang auf —20 ° ab-

---

[1]) Meyer und Jacobson, Lehrbuch d. org. Chemie, II, 1; s. auch Ber. **42** (1909) 1803 und Ullmann, Organ. chemisches Praktikum.

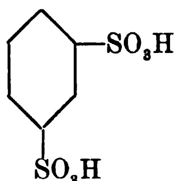
[2]) D. R.-P. 98030; Friedländer IV, 1261.

gekühlt, wobei das p-Toluolsulfochlorid auskristallisiert. Durch Absaugen werden die beiden Reaktionsprodukte sodann getrennt.

Zur vollkommenen Scheidung kann das (flüssige) o-Toluolsulfochlorid noch im Vakuum rektifiziert, das p-Sulfochlorid durch Umlösen aus Aether gereinigt werden.

Eigenschaften: o-Toluolsulfochlorid ist ein Oel; p-Toluolsulfochlorid bildet trikline Kristalle (aus Aether) vom Schmp. 69°.

m-Benzoldisulfonsäure,



Das Kaliumsalz der m-Benzoldisulfonsäure erhält man nach Heinzelmann[1]) in folgender Weise:

Man löst in einer Retorte Benzol im gleichen Volumen rauchender Schwefelsäure, setzt dann ein der Lösung etwa gleiches Volumen derselben Säure zu und erhitzt die Retorte mit aufgerichtetem Hals 2 bis 3 Stunden so stark, dass sie mit weissen Dämpfen erfüllt ist, aber ein Entweichen dieser nicht oder nur in geringem Masse stattfindet.

Die dunkel gefärbte dicke Masse wird nach dem Erkalten in Wasser gelöst, mit Kalkhydrat neutralisiert, koliert und, wenn die ablaufende Flüssigkeit sehr dunkel gefärbt ist, ein Teil derselben nach Fällung des Kalziums mit Schwefelsäure mit Bleikarbonat gekocht, die Lösung des Bleisalzes zum übrigen benzoldisulfonsaurem Kalzium gefügt und die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das ausfallende Bleisulfid reisst die Farbstoffe mit sich nieder, und die dann fast farblose Flüssigkeit liefert nach der Fällung des Kalks mit der gerade ausreichenden Menge Kaliumkarbonatlösung beim Eindampfen schöne Kristalle des benzoldisulfonsauren Kaliums. Durch Umkristallisieren kann das Salz noch gereinigt werden. Es enthält dann nur eine sehr geringe Menge von benzolmonosulfonsaurem Salz und manchmal Spuren von dem Salz der p-Disulfonsäure.

Benötigt man die m-Säure vollkommen rein, so ist es nötig, in bekannter Weise aus dem scharf getrockneten Salz mit Phosphorpentachlorid das Säurechlorid darzustellen, dasselbe durch Umlösen aus Aether zu reinigen (Schmp. 63°) und durch Erhitzen mit Wasser auf 130—140° wieder zu zerlegen.

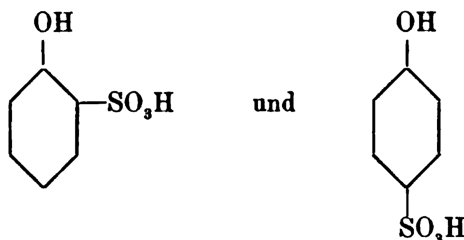
---

[1]) Ann. **188** (1877) 159.

Eigenschaften: m-Benzoldisulfonsäure kristallisiert mit $2^1/_2$ Mol. Kristallwasser; sie ist ausserordentlich zerfliesslich.

Das Dikaliumsalz enthält 1 oder $1^1/_2$ Mol. Kristallwasser, das nur sehr schwer abgegeben wird. Es bildet vierseitige, schiefe, zugespitzte Prismen.

o-Phenolsulfonsäure und p-Phenolsulfonsäure,



Die Sulfonierung des Phenols lässt sich nicht so leiten, dass nur eine einzige Sulfonsäure entsteht, sondern es bildet sich immer ein Gemenge von o- und p-Säure, letztere gewöhnlich in stark überwiegender Menge. Je nachdem man Wert auf die Gewinnung der einen oder anderen Säure legt, müssen die Sulfonierungsbedingungen verschieden gewählt werden. Die folgenden dementsprechenden Methoden sind von Obermiller[1]) ausgearbeitet.

1. Die folgende Vorschrift führt zu einem Gemenge von etwa 2 Teilen o-Säure und 3 Teilen p-Säure und empfiehlt sich, wenn man o-Phenolsulfonsäure benötigt.

200 g Phenol werden geschmolzen und bei 35—40° (beginnend bei 40°, dem Schmelzpunkt des Phenols) mit 100 g Schwefelsäuremonohydrat (d. i. 100proz. Schwefelsäure) unter gutem Rühren vermischt. Jetzt kann, ohne dass das Gemenge fest wird, weiter abgekühlt werden, worauf man nicht über 20° weitere 200 g dieser Schwefelsäure zulaufen lässt. Man lässt dann noch etwa 6—8 Stunden bei dieser Temperatur weiter rühren und giesst schliesslich das Reaktionsgemenge unter gutem Rühren in mindestens $1^1/_2$ Liter Wasser.

Die Hauptmenge der überschüssigen Schwefelsäure wird dann der besseren Form des abzuscheidenden Sulfats halber am besten mit Bleikarbonat, oder auch mit Kreide (der entstehende Gips ist jedoch in dem Gemenge leicht löslich) erst ausgefällt, worauf man dann nach dem Abfiltrieren noch so viel Bariumkarbonat zusetzt, dass eben die Kongoblau-Reaktion verschwindet (= Bildung des SO_3H-Salzes). Ein längeres

[1]) Ber. **40** (1907) 3637.

Kochen mit Ueberschuss des Karbonats ist zu vermeiden, da dadurch schon langsam die schwer löslichen Phenolbariumsalze der Sulfonsäuren gebildet werden.

Das Erwärmen der die freien Säuren enthaltenden Lösung ist nicht bedenklich, da unter diesen Umständen eine Umwandlung der o-Säure in die p-Säure, welche denkbar wäre, bestimmt nicht stattfindet, sondern höchstens nur sehr langsam eine geringe Abspaltung der Sulfoxylgruppe, in erster Linie bei der o-Säure stattfinden könnte.

Die nach der Neutralisation von etwa noch entstandenem Niederschlag getrennte Lösung der Bariumsalze der Sulfonsäuren wird hierauf — am besten in 2—3 Portionen — soweit eingedampft, dass die kalte Mutterlauge, welche über den ausgeschiedenen Kristallen steht, das spez. Gew. von etwa 1,18—1,20 zeigt. Zuerst kristallisieren hiebei nur die körnigen, in Krustenform fest am Boden des Gefässes haftenden Kristalle des o-Salzes aus, während zuletzt auch die leicht erkenntlichen, feinen, filzigen Nadeln des bedeutend leichter löslichen p-Salzes auszukristallisieren beginnen, welche in lockerer Form die ganze Flüssigkeit erfüllen, so dass sie wie gelatiniert aussieht. Ist zu viel von diesem p-Salz auskristallisiert, so bringt man vor dem Absaugen den grössten Teil davon durch vorsichtigen Zusatz kalten Wassers wieder in Lösung. Die abgeschiedenen Kristalle des o-Salzes können von der anhängenden Mutterlauge sowie von den letzten Resten des mit ihm auskristallisierten p-Salzes leicht getrennt werden durch vorsichtiges Waschen mit kaltem Wasser, welches so lange fortgesetzt wird, bis das ablaufende Waschwasser, welches natürlich mit der Mutterlauge vereinigt wird, etwa das spez. Gew. 1,08 bis 1,09 hat. Man erhält so 25% der Theorie (berechnet in bezug auf das Phenol) an rohem Bariumsalz der o-Säure direkt auskristallisiert.

Die Mutterlauge, welche jetzt im wesentlichen ein Gemenge von etwa 80% p-Salz und 20% o-Salz enthält, wird hierauf mit Wasser verdünnt, durch Umsetzen mit der nötigen Menge Magnesiumsulfat in eine Lösung der Magnesiumsalze verwandelt und wieder entsprechend eingedampft. Es scheiden sich beim Erkalten jetzt die grossen, oft mehrere Zentimeter langen, flachen Säulen und Platten des p-Salzes aus, welche Neigung zur Drusenbildung zeigen. Die Möglichkeit, dass o-Salz mit auskristallisiert, ist jedenfalls bis zu einer Konzentration der Mutterlauge vom spez. Gew. 1,22 ausgeschlossen, und bei noch stärkerem Eindampfen kristallisieren kaum mehr nennenswerte Mengen des p-Salzes aus.

Das so abgeschiedene Magnesiumsalz der p-Säure kann nun ganz ähnlich wie im Fall des Bariumsalzes der o-Säure direkt auf der Nutsche gewaschen werden; jedoch ist hierbei noch grössere Vorsicht nötig wegen der grösseren Löslichkeit. Man wäscht etwa bis zum spez. Gew. 1,12 bis 1,13 des Ablaufes.

Aus der so zuletzt erhaltenen Mutterlauge kann durch längeres Kochen mit Kalkmilch alle Magnesia wieder ausgefällt werden[1]). Nach dem Abfiltrieren der abgeschiedenen Magnesia können durch Zusatz von Schwefelsäure dann die freien Säuren wieder zurückgebildet werden, welche sich nach dem Abfiltrieren vom Gips durch Neutralisieren mit Bariumkarbonat wieder wie oben in o- und p-Salz zerlegen lassen. Auf diese Weise können jedoch nur noch höchstens 10—15% der Theorie an Gesamtsulfonsäuren herausgeholt werden. Gegen 10% bleiben sicher noch in Lösung, weil die Abscheidung am Schluss dadurch erschwert ist, dass noch andere Säuren in der Mutterlauge vorhanden sind.

In etwas einfacherer Weise kann nun diese Mutterlauge nach folgender Trennungsmethode verarbeitet werden, welche sich auf die Verschiedenheit der Löslichkeit der SO_3H- und OH-Magnesiumsalze gründet. Diese Trennungsmethode ist auch besonders dann zu empfehlen, wenn in dem Gemenge nur wenig o-Säure enthalten ist.

Von den SO_3H-Magnesiumsalzen der beiden Säuren ist nämlich das o-Salz seiner ausserordentlich grossen Löslichkeit halber kaum zur Kristallisation zu bringen, wohl aber sehr leicht das p-Salz. Umgekehrt scheinen die Verhältnisse bei den OH-Magnesiumsalzen zu liegen, soweit das entsprechende Salz der p-Säure wegen seiner grossen Neigung zum hydrolytischen Zerfall in der Wärme überhaupt in Betracht kommen kann. Jedenfalls ist das OH-Magnesiumsalz der o-Säure noch schwerer löslich als das SO_3H-Magnesiumsalz der p-Säure.

Man verwandelt nach dieser Trennungsart das ganze Säuregemenge in die SO_3H-Magnesiumsalze und trennt in der angegebenen Weise den Hauptanteil des p-Salzes durch Kristallisation. Man verdünnt sodann die übrigbleibende Mutterlauge vom spez. Gew. 1,22 mit mindestens der doppelten Menge Wasser und setzt heiss soviel Magnesia zu, als davon in Lösung geht. Da diese Flüssigkeit direkt sehr schlecht filtrieren würde, so kocht man sie erst einige Zeit mit etwas Filtrierpapierbrei (aus Filtrierpapier und Wasser), filtriert dann ab und dampft etwa bis zum ursprünglichen Volumen der Mutterlauge ein bzw. soweit, dass die über den abgeschiedenen Kristallen stehende kalte Mutterlauge etwa das spez. Gew. 1,26 hat. Diese so abgeschiedenen körnigen Kristalle sind das OH-Magnesiumsalz der o-Säure.

Aus der jetzt resultierenden Mutterlauge kann nach Zusatz von so viel Schwefelsäure, dass eben noch keine kongoblaue Reaktion eintritt, nochmals auf genau dieselbe Weise wie bisher eine kleinere Menge des SO_3H-Magnesiumsalzes der p-Säure, wie auch des OH-Magnesiumsalzes der o-Säure gewonnen werden.

[1]) Beim Kochen mit Bariumhydroxyd, welches rascher zum Ziel führen würde, fallen die schwerlöslichen Phenolbariumsalze der Sulfonsäuren zugleich mit der Magnesia aus.

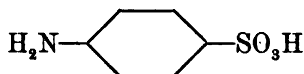
Die Darstellung der entsprechenden freien Säuren geschieht bei den Bariumsalzen durch direkte Zersetzung mit der gerade genügenden Menge Schwefelsäure, bei den Magnesiumsalzen durch dieselbe Umsetzung nach vorausgehender Umwandlung in die Kalziumsalze durch Kochen mit Kalkmilch.

2. Will man ein Sulfoniergemenge erhalten, welches reicher ist an p-Verbindung, so verfährt man so, dass man 200 g Phenol mit 220 g etwa 95proz. Schwefelsäure unter gutem Rühren 6—8 Stunden auf 90—100° erhitzt. Am Schluss kühlt man dann etwas ab und gibt bei 70—75° 50 ccm Wasser zu, worauf man rasch weiter abkühlt. Durch diesen Wasserzusatz wird ein Festwerden beim Erkalten vermieden.

Man erzielt auf diese Weise die Bildung von jedenfalls über 80% p-Säure, wogegen auch die o-Säure in immerhin erheblichen Mengen noch zugegen ist. Disulfonsäure entsteht dabei in höchstens ganz geringen Mengen.

Eigenschaften: Die o- und p-Phenolsulfonsäure sind farblose, in Wasser sehr leicht lösliche Substanzen, deren Lösungen stark sauer reagieren.

Sulfanilsäure,



p-Aminobenzolsulfonsäure.

H. Erdmann[1]) gibt folgende Vorschrift zur Darstellung von Sulfanilsäure: 80 ccm Anilin werden in einem Kolben unter häufigem Umschütteln mit 55 ccm konzentrierter Schwefelsäure im Luftbade so lange auf 220—230° erhitzt, bis die Masse vollkommen fest wird. Dann versetzt man das Reaktionsprodukt mit Sodalösung (50 g trockene Soda in 1 Liter Wasser), bis Lösung und alkalische Reaktion eingetreten ist. Spuren von unverändertem Anilin bläst man mit Wasserdampf ab. Dann wird filtriert und durch Zusatz von 100 ccm roher Salzsäure die Sulfanilsäure ausgefällt. Das Produkt wird durch Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von ewas Tierkohle gereinigt.

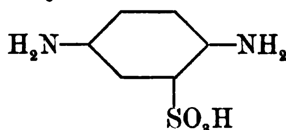
Ausbeute 100 g.

Eigenschaften: Tafelförmige, rhombische Kristalle, welche 2 Mol. Kristallwasser enthalten und rasch verwittern. 1 Teil Sulfanilsäure löst sich in 182 Teilen Wasser von 0° und in 166 Teilen Wasser von 10°; in heissem Wasser ist die Säure leicht löslich, unlöslich dagegen in Alkohol und in Aether.

---

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

p-Phenylendiaminsulfonsäure,



Nach H. Erdmann[1]) verfährt man folgendermassen:

300 g salzsaures p-Phenylendiamin werden in $2^1/_2$ Liter Wasser gelöst und mit 360 g konzentrierter Essigsäure versetzt. In die so hergestellte Lösung lässt man unter Kühlung und gutem Umrühren eine Lösung von 690 g kristallisiertem neutralem schwefligsauren Natrium in 1 Liter Wasser einlaufen. Hierzu setzt man sofort eine Auflösung von 165 g Kaliumdichromat in 2 Liter Wasser.

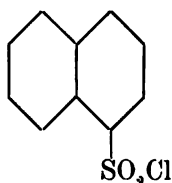
Das durch die Essigsäure gebildete Natriumdisulfit entfärbt die Flüssigkeit und bald darauf scheidet sich Phenylendiaminmonosulfonsäure als dicker, kristallinischer Niederschlag ab.

Man lässt so lange stehen, bis die Ausscheidung beendet ist, filtriert und kristallisiert aus heissem Wasser um.

Eigenschaften: Weisse Nadeln, die 2 Mol. Kristallwasser enthalten. Die wässerige Lösung der Säure gibt mit Eisenchloridlösung eine Rotfärbung.

Das leicht lösliche Natriumsalz der Verbindung kristallisiert aus konzentrierter wässeriger Lösung in kompakten Kristallen, welche 4 Mol. Kristallwasser enthalten.

1-Naphthalinsulfochlorid,



Nach Erdmann und Süvern[2]) verfährt man in folgender Weise:

Ein starkwandiger Rundkolben mit kurzem Halse von reichlich 5 Liter Inhalt wird mit 2 kg grobgepulvertem Phosphorpentachlorid beschickt; dann werden unter starkem Umschütteln in kleinen Portionen 2 kg bei 150° getrocknetes[3]) α-naphthalinsulfonsaures Natron noch warm eingetragen. Der Kolbeninhalt erwärmt sich stark und wird flüssig, aber

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

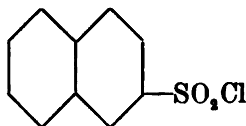
[2]) Ann. **275** (1893) 233.

[3]) Da das Natriumsalz der α-Naphthalinsulfonsäure sehr beständig ist, kann das Trocknen des Salzes auf den freien Flammen eines Gasofens unter Umrühren mit einem Thermometer in Nickelschalen vorgenommen werden; doch muss man darauf achten, dass die Temperatur auf ca. 150° bleibt.

in Zeit von $1^1/_2$ Stunde kann die ganze Menge des Salzes eingetragen werden, ohne dass eine zu bedeutende Temperaturerhöhung eintritt, welche das Abdestillieren des entstandenen Phosphoroxychlorids zur Folge hätte. Nachdem alles Natronsalz eingetragen ist, erwärmt man noch kurze Zeit auf dem Wasserbade unter Umschütteln, bis der Kolbeninhalt vollkommen homogen geworden ist, dann destilliert man unter vermindertem Druck aus einem Chlorkalziumbade bei 110° das Phosphoroxychlorid ab. Bei einem Vakuum von 500 mm sind in 3—4 Stunden 1100 g Phosphoroxychlorid, d. h. 75% der nach der Theorie gebildeten Menge abdestilliert. Sobald die Destillation aufhört, nimmt man den Kolben aus dem Bade, giesst den dünnflüssigen Inhalt in eine Porzellanschale und lässt unter Umrühren erkalten. Das Chlorid erstarrt zu einer festen, kristallinischen Masse, die fein zerrieben mit Wasser unter guter Kühlung behandelt, abgesaugt, ausgepresst und in Porzellankellen im Wasserbade geschmolzen wird. Hierbei sammelt sich noch vorhandenes Wasser an der Oberfläche an und kann leicht entfernt werden. Beim Erkalten erstarrt das Chlorid zu einer sehr festen Masse, die nach dem Zerreiben im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wird. Das trockene Chlorid löst man in seinem halben Gewicht Benzol und versetzt die filtrierte Lösung mit dem 4fachen Volumen Petroläther. Will man das Chlorid in möglichst feiner Verteilung (die zum Nitrieren am besten geeignete Form) erhalten, so stört man die Kristallisation durch starkes Umrühren. Das Chlorid scheidet sich kleinkristallinisch aus, wird abgesaugt, durch Pressen von anhaftender Mutterlauge befreit und auf Tontellern getrocknet. — Die Ausbeute aus 2 kg α-naphthalinsulfonsaurem Natron beträgt 1200 g reines α-Naphthalinsulfochlorid (d. h. 61% der theoretischen Ausbeute).

E i g e n s c h a f t e n: Grauweisse Kriställchen vom Schmp. 67°. Unlöslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Petroläther; löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Geht beim Kochen mit Wasser allmählich unter Verseifung in Lösung.

2-Naphthalinsulfochlorid,



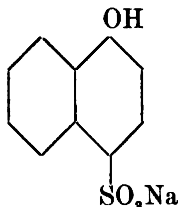
Die Darstellung von β-Naphthalinsulfochlorid erfolgt nach E r d m a n n und S ü v e r n[1]) ganz ebenso wie die der α-Verbindung, jedoch

[1]) Ann. 275 (1893) 233; s. auch H e n l e, Anleitung f. d. org. Prakt. Akad. Verlagsanstalt. 2. Aufl. S. 64.

unter Anwendung von β-naphthalinsulfonsaurem Natrium. Das Umkristallisieren aus Benzol muss in diesem Falle unter Anwendung der dem Gewicht des trockenen Chlorids gleichen Menge Benzol geschehen.

Eigenschaften: Feine glänzende Blättchen vom Schmp. 76°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Petroläther; löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, jedoch schwerer als die α-Verbindung.

1,4-Naphtholsulfonsaures Natrium,



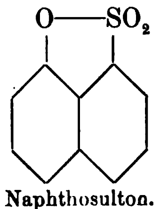
Nach einer Patentvorschrift der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation [1]) verfährt man folgendermassen:

50 g gepulvertes Aetznatron werden in einem Tiegel aus Eisen, Nickel oder Silber mit 50 ccm Wasser zusammen geschmolzen und in einen mit 100 g gepulvertem Naphthionat beschickten Röhrenautoklaven von 250 ccm Inhalt eingegossen. Man rührt das Gemisch mit einem starken Eisendraht gut durch, verschliesst dann den Autoklaven und erhitzt 8 Stunden lang auf 250°. Beim Oeffnen findet man eine stark nach Ammoniak riechende Kristallmasse, die in 700 ccm heissen Wassers gelöst wird. Man verjagt das Ammoniak durch Kochen, versetzt mit etwa 150 ccm konzentrierter Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion, lässt kristallisieren und saugt das saure Natriumsalz, $C_{10}H_6(OH)SO_3Na$, ab.

Weitere Mengen des Salzes können aus der Mutterlauge dadurch gefällt werden, dass man sie mit gepulvertem Chlornatrium sättigt.

Eigenschaften: Sehr leicht lösliches Salz; auch in 90proz. Alkohol löslich.

1,8-Naphtholsulfonsäureanhydrid,



Naphthosulton.

1,8-Naphthylaminsulfonsäure liefert [2]) beim Diazotieren und darauffolgenden Zersetzen der Diazoverbindung durch Verkochen mit Wasser

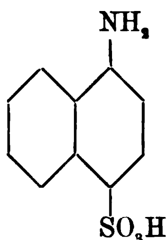
[1]) D. R.-P. 46307.

[2]) Ann. **247** (1888) 345.

das in Wasser fast ganz unlösliche Naphtsulton in fast quantitativer Ausbeute. Man erhält es rein durch Umkristallisieren aus Benzol, wobei die Verunreinigungen ungelöst zurückbleiben.

Eigenschaften: Glasglänzende Prismen vom Schmp. 154°. Sehr wenig löslich in Schwefelkohlenstoff, ziemlich schwer in Alkohol, leicht in heissem Benzol, sehr leicht in Chloroform.

Naphthionsäure,



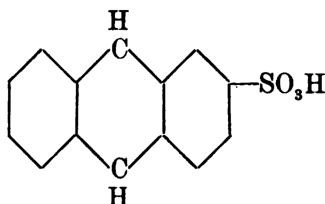
1,4-Naphthylaminsulfonsäure.

Naphthionsäure und Naphthionat werden grosstechnisch dargestellt. Ihre präparative Darstellung im Laboratorium wäre deshalb nicht lohnend.

Eigenschaften: Naphthionsäure kristallisiert in kleinen glänzenden Nadeln, die beim Erhitzen verkohlen ohne zu schmelzen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, kaum löslich in Alkohol.

Das Natriumsalz („Naphthionat") bildet grosse monokline Prismen, die 4 Mol. Kristallwasser enthalten, wovon sie beim Erhitzen $3^1/_2$ Mol. abgeben.

Anthrazen-2-Sulfonsäure,



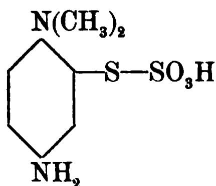
Das Natriumsalz der Anthrazen-2-sulfonsäure erhält man nach Liebermann[1]), indem man 3 Teile fein gepulvertes anthrachinon-β-sulfonsaures Natrium (technisches Präparat) mit 5 Teilen Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7; nicht höher!) und 1 Teil rotem Phosphor $^1/_2$ Stunde am Rückflusskühler kocht. Die Reaktionsmasse wird dann mit Wasser verdünnt, kochend heiss filtriert und das Filtrat eingedampft, bis beim Erkalten das Natriumsalz auskristallisiert. Aus konzentrierten wässerigen Lösungen fällt das Natriumsalz in kleinen Schüppchen aus,

[1]) Ann. **212** (1882) 48.

die einen völlig unfiltrierbaren Schleim bilden. Man vermeidet diesen Uebelstand dadurch, dass man die Ausscheidung aus verdünnteren Lösungen oder solchen, denen etwas Sodalösung zugesetzt ist, stattfinden lässt.

Eigenschaften: Das Natriumsalz der Anthrazen-2-sulfosäure kristallisiert mit 4 Mol. Kristallwasser. Es in kaltem Wasser sehr wenig löslich.

p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure,



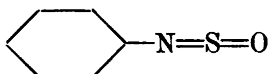
Nach Bernthsen[1]) wird folgendermassen verfahren:

In eine auf 0° abgekühlte Lösung von 100 g neutralem (dimethylanilinfreiem) p-Amidodimethylanilinsulfat in 1 Liter Wasser lässt man eine auf 10° abgekühlte Lösung von 55 g Kaliumdichromat in 600 ccm Wasser und 180 ccm Essigsäure von 50% ziemlich schnell in feinem Strahle einfliessen, indem man die Flüssigkeit durch ein Rührwerk in ständiger Bewegung hält. Die Bildung des Oxydationsproduktes tritt momentan ein und bald scheidet sich dasselbe in Gestalt feiner, bronzeglänzender Kristallnädelchen ab. Am Schlusse der Operation ist ein Kristallbrei entstanden, von dem sich eine Probe in viel Wasser mit rein roter Farbe lösen muss. Man setzt dann sofort eine aus 220 g Natriumthiosulfat, 270 g kristallisiertem Aluminiumsulfat und 700 ccm Wasser frisch bereitete Lösung hinzu und rührt anhaltend weiter. Nach kurzer Einwirkung bei einer Temperatur von 10—20° geht der Kristallbrei allmählich in Lösung und aus der klaren oder nahezu klar gewordenen und nur schwach gefärbten Flüssigkeit scheidet sich bald die Thiosulfonsäure in glänzenden, schweren Kriställchen ab, deren Menge sich bei mehrstündigem Stehen und Abkühlen der Mischung auf 0° beträchtlich vermehrt. Man filtriert dann und reinigt die Säure durch Auflösen in kalter, verdünnter Sodalösung, Filtrieren und Ausfällen mit Essigsäure.

Eigenschaften: Weisse Kristalle, welche bei raschem Erhitzen bei 201—204°, bei langsamem Erhitzen schon bei 193—195° unter Zersetzung schmelzen. Schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, schwer löslich in Alkohol.

[1]) Ann. **251** (1889) 50.

Thionylanilin,



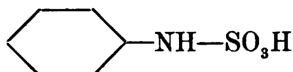
Thionylanilin wird zweckmässig nach folgender Vorschrift von Michaelis[1]) dargestellt:

100 g trockenes, feingepulvertes Anilinchlorhydrat werden mit 200 g trockenem Benzol übergossen und mit 100 g Thionylchlorid versetzt, wobei weder Erwärmung noch Einwirkung erfolgt. Man erhitzt nun einige Zeit am Rückflusskühler, bis die beim Sieden des Benzols sogleich eintretende Salzsäureentwicklung aufgehört hat und das Anilinchlorhydrat ganz oder doch fast ganz verschwunden ist. Bei der Destillation der ev. filtrierten Flüssigkeit geht zuerst Benzol, das von etwas mitgerissenem Thionylanilin gelb gefärbt ist, über, dann, unter ziemlich raschem Steigen des Thermometers, bei 198—200° das Thionylanilin, welches man durch nochmalige Destillation reinigt. In dem Kühler setzt sich anfangs leicht eine feste, von anhängendem Thioanilin gelbe Masse ab, die aus schwefligsaurem Anilin besteht.

Es empfiehlt sich, keine zu grosse Menge (nicht über 50 g) der Substanz auf einmal zu destillieren, da sonst gegen Ende der Destillation unter Abscheidung kohliger Massen leicht eine nicht unbedeutende Zersetzung erfolgt.

Eigenschaften: Gelbe, bei 200° siedende Flüssigkeit, die einen aromatischen und zugleich stechenden Geruch besitzt. Spez. Gew. 1,2360 (bei 15°). Wird von Wasser und verdünnten Säuren nur langsam in Anilin und schweflige Säure gespalten, dagegen sehr rasch und lebhaft von wässerigen Alkalien.

Phenylsulfaminsäure,



Das Ammoniumsalz der Phenylsulfaminsäure erhält man nach Paal und Kretschmer[2]) in folgender Weise:

Man erhitzt 1 Teil feingepulverte Amidosulfonsäure mit 5—6 Teilen frisch destilliertem Anilin in einem Kölbchen zum Sieden. Die Säure löst sich allmählich zum grössten Teil in der siedenden Flüssigkeit auf, wobei sich geringe Wasserabspaltung und schwacher Ammoniakgeruch bemerkbar machen. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung des Ammoniumsalzes, so dass die Flüssigkeit zu einem Kristallbrei gesteht.

---

[1]) Ber. **24** (1891) 746.

[2]) Ber. **27** (1894) 1244.

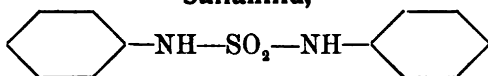
Man unterbricht nun das Erhitzen und behandelt den erkalteten Kolbeninhalt zur Entfernung des unangegriffenen Anilins mit Aether.

Der kristallinische Rückstand wird zur Reinigung aus wenig Wasser unter Zusatz von Alkohol umkristallisiert. Ist das Salz gefärbt, was manchmal vorkommt (besonders wenn zu lange erhitzt wurde), so behandelt man seine wässerige Lösung in der Wärme mit Tierkohle.

Eigenschaften: Das Ammoniumsalz der Phenylsulfaminsäure kristallisiert in weissen Blättern, welche sich mässig in kaltem, leicht in heissem Wasser, sehr schwer in heissem Alkohol, gar nicht in Aether, Ligroin, Essigester und Benzol lösen.

Die freie Säure zerfällt beim Kochen mit Wasser in Anilin und Schwefelsäure.

Sulfanilid,



Die Darstellung von Sulfanilid geschieht nach A. Wohl und F. Koch [1]) in folgender Weise:

110 ccm wasserfreies Anilin, mit 300 ccm natriumtrockenem Aether[2]) gemischt, werden in einer Kältemischung gekühlt; dann werden langsam unter starkem Umschütteln 16,4 ccm Sulfurylchlorid in 75 ccm Aether zugetröpfelt. Nach Zugabe von ungefähr der Hälfte des Sulfurylchlorids ist die Flüssigkeit durch Ausscheidung eines nicht kristallisierenden Körpers breiartig erstarrt. Der ausgeschiedene Körper schmilzt schon bei gelinder Erwärmung. Wahrscheinlich liegt hier nur eine bei niedriger Temperatur beständige Anlagerungsverbindung vor. Bei vorsichtigem weiterem Zusatz der Sulfurylchloridlösung und gutem Schütteln wird die Masse von selbst wieder flüssig. Man lässt zur Erhöhung der Ausbeute eine Nacht stehen und entfernt sämtliches Anilin durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure; dann wird der Aether vollständig abgedampft, mit der zur Bildung des Mononatriumsalzes ausreichenden Menge Lauge versetzt und die Lösung (ca. 200 ccm) aufgekocht. Es bleibt ein rotes Oel ungelöst, das beim Erkalten kristallinisch erstarrt und bei 68° schmilzt; dasselbe ist Azobenzol. Nachdem hiervon abfiltriert ist, wird durch Ansäuern das ziemlich wenig gefärbte Sulfanilid gefällt; dasselbe wird aus Chloroform umkristallisiert.

Ausbeute bis zu 29 g (60% der Theorie).

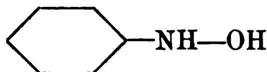
Eigenschaften: Weisse Substanz von unangenehm beissendem Geschmack. Schmp. 112°. Kristallisiert aus Wasser in prismatischen

[1]) Ber. **43** (1910) 3295.

[2]) Bei Anwendung gewöhnlichen, wasserhaltigen Aethers führt die Reaktion, wahrscheinlich unter vorübergehendem Auftreten des durch Wasser leicht zersetzlichen Sulfaminsäurechlorides, so gut wie quantitativ zu dem Anilinsalz der Phenylsulfaminsäure.

Nadeln, aus organischen Lösungsmitteln oft in derben Rhomboedern. Fast ganz unlöslich in kaltem Wasser, zu ca. 0,6—0,8% löslich in kochendem Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr schwer in Tetrachlorkohlenstoff, Petroläther und Ligroin; auch von Essigsäure und konzentrierter Schwefelsäure wird Sulfanilid aufgenommen. Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt beginnt es gegen 170° sich unter Blaufärbung zu zersetzen. In Alkalilauge ist es löslich unter Bildung des Natriumsalzes; Kohlensäure fällt die Verbindung wieder aus. Gegen Verseifung ist es sehr beständig.

β-Phenylhydroxylamin,



Man löst nach Lapworth und Pearson [1]) 276 g kristallisiertes Natriumsulfid in einer Stöpselflasche von 1 Liter Inhalt in 280 ccm Wasser, fügt unter Kühlung 105 ccm 10-n-Salzsäure (spez. Gew. 1,16) und dann 50 g Chlorkalzium hinzu. Dann leitet man so lange Schwefelwasserstoff ein, bis der weisse Niederschlag grösstenteils gelöst ist, fügt 50 g Nitrobenzol hinzu, verdrängt die Luft durch Schwefelwasserstoff und schüttelt die gut verschlossene Flasche 2 Stunden auf der Maschine. Dabei darf die Temperatur von 30° nicht überschritten werden. Die Reaktion ist beendet, wenn die Lösung sich nicht mehr tiefer färbt, der Niederschlag sich zusammenballt und beim Stehen Phenylhydroxylamin in feinen Nädelchen auskristallisiert. Dann fügt man 60 g Ammoniumchlorid hinzu, verdrängt die Luft und schüttelt bis die Lösung klar wird und das Phenylhydroxylamin zusammenbackt. Man saugt es ab und wascht mit Eiswasser. Ist das Phenylhydroxylamin stark gefärbt, so wascht man es nach kurzem Trocknen auf Ton mit Benzin, bis es weiss erscheint.

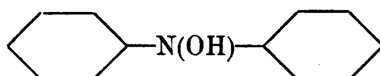
Ausbeute bei richtig geleiteter Operation 60—70%.

Eigenschaften: Seideglänzende, lange, verfilzte Nadeln vom Schmp. 81—82°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Solventien mit Ausnahme des Ligroins, in welchem die Verbindung sehr schwer löslich ist. Wasser nimmt das Phenylhydroxylamin, besonders beim Schütteln, schnell und reichlich auf (1 Teil Phenylhydroxylamin löst sich in 10 Teilen heissen und 50 Teilen kalten Wassers) und scheidet es auf Zusatz von Kochsalz in seideglänzende Nadeln wieder ab. Bei Luftzutritt, besonders beim Erwärmen, verändern sich die Lösungen bald, indem Azoxybenzol entsteht. Reines trockenes Phenylhydroxylamin hält sich dagegen in sorgfältig getrockneten Gläsern wochenlang völlig weiss.

[1]) Journ. Chem. Soc. **119** (1921) 765.

Beim Arbeiten mit der Substanz ist einige Vorsicht geboten, da dieselbe, besonders als warme Lösung auf die Haut gebracht, böse Entzündungen hervorrufen kann. Da der Staub der trockenen Verbindung stark zum Niesen reizt und die Schleimhäute angreift, presse und pulvere man das Präparat nur unter einem Abzug.

Diphenylhydroxylamin,



Die Darstellung von Diphenylhydroxylamin gestaltet sich nach Wieland und Roseeu[1]) folgendermassen:

9,2 g Magnesium werden durch 60 g Brombenzol, verdünnt mit dem dreifachen Volumen trockenen Aethers, bei möglichst tiefer Temperatur[2]) zur Lösung gebracht. In die auf —15° abgekühlte Lösung lässt man, stets intensiv kühlend, tropfenweise die gesättigte Aetherlösung von 18 g absolut trockenem Nitrosobenzol fliessen. An der Einfallstelle entsteht ein gelblichbrauner Niederschlag, der sich beim Schütteln alsbald löst. Man lässt nun über Nacht gut verschlossen stehen und giesst dann die braunrot gefärbte Aetherlösung auf Eis, dessen Menge man so bemisst, dass mit dem ausgeschiedenen Magnesiumhydroxyd ein dicker Brei entsteht, auf dem sich, frei von Emulsionen, die orangegelbe Aetherlösung befindet. Letztere kann direkt abgegossen werden und wird über Chlorkalzium, gut verschlossen 3—4 Stunden in Eis stehend, getrocknet. Dann saugt man den Aether im Wasserbade von 20—25° möglichst rasch an der Pumpe im Vakuum ab; durch die Kapillare wird Wasserstoff eingeleitet. Dabei soll auch das aus einem Ueberschuss von Phenylmagnesiumbromid stets gebildete Benzol möglichst entfernt werden. Es bleibt so ein orangerotes Oel, das häufig direkt erstarrt, auf Zusatz von 100 ccm Gasolin aber stets bei richtig durchgeführter Operation, das Diphenylhydroxylamin in schönen Nadeln abscheidet. Nach häufigem Waschen mit Gasolin ist die Verbindung rein und nur mehr schwach gelblich gefärbt. Ausbeute 12—14 g. Bei raschem Arbeiten lässt sich Diphenylhydroxylamin aus Gasolin umkristallisieren, wodurch man es in nahezu farblosen Kristallen erhält.

Eigenschaften: Farblose oder nahezu farblose Kristalle, die bei 60° unter Zersetzung zu einer roten Flüssigkeit schmelzen. In Wasser sehr wenig löslich; sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Gasolin. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit tiefblauer Farbe.

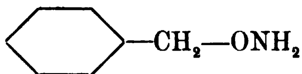
---

[1]) Ber. 45 (1912) 496.

[2]) Um die Bildung von Biphenyl zurückzudrängen.

Wegen ihrer Lichtempfindlichkeit muss die Verbindung in einem braunen Exsikkator aufbewahrt werden. Umkristallisierte Präparate zersetzen sich schon nach 2 Tagen, während das reine Rohprodukt sich etwa 8 Tage lang unverändert hält.

α-Benzylhydroxylamin,



Behrend und Leuchs[1]) geben folgende Vorschrift:

In einem Kolben werden 10 ccm Benzylazetoxim (s. dort) mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure 10—15 Minuten erhitzt, während gleichzeitig ein Luftstrom durch die Flüssigkeit gesaugt wird. Das Destillat wird in einem Kühler verdichtet und in einer Vorlage aufgefangen. Nach dem Erkalten ist der Kolben von einem Brei des in konzentrierter Salzsäure schwer löslichen salzsauren Benzylhydroxylamins erfüllt. Das Salz wird an der Saugpumpe filtriert, das Filtrat in den Kolben zurückgebracht und von neuem mit 10 ccm Benzylazetoxim in derselben Weise erhitzt. So fährt man fort, bis die Salzsäure grösstenteils überdestilliert ist. Alsdann wird das aus Benzylazetoxim, indifferenten Oelen und Salzsäure bestehende Destillat in den Kolben zurückgebracht und in derselben Weise behandelt. Man muss jetzt aber etwas länger erhitzen, um reichliche Ausscheidungen von salzsaurem Benzylhydroxylamin zu erhalten.

Ausbeute 50—60% der berechneten Menge an Benzylhydroxylaminchlorhydrat.

Das Salz ist nach dem Waschen rein. Aus heisser starker Salzsäure kann es ohne Zersetzung umkristallisiert werden, wenn man nicht zu lange erhitzt.

Die freie Base wird aus der Lösung des Chlorhydrats mit Alkali abgeschieden.

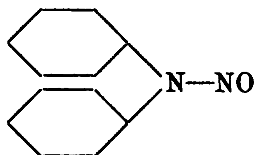
Eigenschaften: Die freie Base ist ein mit Wasserdämpfen flüchtiges farbloses Oel, welches bei Atmosphärendruck unter teilweiser Zersetzung, bei 30 mm unzersetzt bei 118—119° destilliert.

Das Chlorhydrat kristallisiert in grossen, dünnen, biegsamen, silberglänzenden Blättchen. Es sublimiert bei 230—260° ohne zu schmelzen. Reichlich löslich in kaltem Wasser und in heissem Alkohol.

---

[1]) Ann. **257** (1890) 206.

Diphenylnitrosamin,



N-Nitrosodiphenylamin.

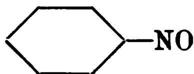
Die Darstellung erfolgt nach der Methode von E. Fischer, welche von H. Wieland und E. Schamberg[1]) in einigen Punkten verbessert wurde, in folgender Weise:

Die auf + 5° C abgekühlte (vorsichtig unterkühlte) Lösung von 50 g Diphenylamin in 250 g Alkohol (96%) wird mit 35—40 ccm konzentrierter, gut gekühlter Salzsäure (auf einmal) versetzt und, noch bevor sich das Diphenylaminchlorhydrat ausscheidet, unter Umschwenken eine Lösung von 25 g Natriumnitrit in 35 ccm Wasser auf einmal zugegeben und filtriert.

Zur vollständigen Reinigung des Rohproduktes genügt einmaliges Umkristallisieren aus heissem Ligroin (Sdp. 70—100°), worin die Verbindung in der Wärme ausserordentlich leicht, in der Kälte sehr schwer löslich ist.

Eigenschaften: Blassgelbe Tafeln vom Schmp. 66,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin, leicht löslich darin in der Wärme, sehr leicht in warmem Benzol. Geht durch Reduktion in Diphenylhydrazin über. Wird von kalter alkoholischer Salzsäure in das isomere p-Nitrosodiphenylamin verwandelt.

Nitrosobenzol,



Zur Darstellung von Nitrosobenzol reduziert man Nitrobenzol zu Phenylhydroxylamin und oxydiert letzteres, ohne es vorher zu isolieren, mittels Bichromat.

Man suspendiert[2]) 30 g Nitrobenzol in einer Lösung von 15 g Salmiak in 750 ccm Wasser, trägt unter fortwährendem Rühren bei einer 15° nicht übersteigenden Temperatur (zeitweise Kühlen mit Eiswasser!) allmählich 40 g Zinkstaub ein und filtriert nach dem Verschwinden des Nitrobenzolgeruches. Das Filtrat — eine wässerige Lösung von Phenylhydroxylamin — kühlt man sogleich auf 0° ab, giesst es dann in

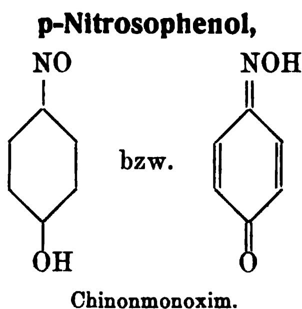
[1]) Dissertation, München 1917.

[2]) Beilstein, Handbuch der org. Chemie, II. Ergänzungsband, S. 44.

ein auf 0° abgekühltes Gemisch von 180 g konzentrierter Schwefelsäure und 900 ccm Wasser und versetzt sofort mit einer eiskalten Lösung von 24 g Kaliumbichromat in 1 Liter Wasser. Das Nitrosobenzol scheidet sich sofort in kristallisierter Form fast ganz rein ab; durch Wasserdampfdestillation, darauffolgendes Abpressen auf Ton und kurzes Waschen mit Ligroin erhält man es vollkommen rein.

Eigenschaften: Farblose Kristalle, die bei 67,5—68° zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit schmelzen. Mit grüner Farbe löslich in Alkohol, Aether, Ligroin usw. Die Substanz ist sehr flüchtig und besitzt stechenden Geruch.

p-Nitrosophenol,



Chinonmonoxim.

I. Aus Phenol und Natriumnitrit.

Nach Bridge [1]) wird Nitrosophenol folgendermassen dargestellt: Man löst 60 g Phenol, 27 g Aetznatron und 54 g Natriumnitrit in 1500 ccm Wasser und kühlt auf 7—8° ab. Dazu wird langsam, unter Kühlen und Umschütteln, eine Lösung von 150 g Schwefelsäure in 400 ccm Wasser gefügt. Nach 2 Stunden wird das ausgeschiedene Nitrosophenol abfiltriert, mit Eiswasser gewaschen und durch Aufnehmen in Aether und Behandeln mit Tierkohle in der Kälte gereinigt. Beim Einengen der ätherischen Lösung scheidet sich das Nitrosophenol in schwach gelblichen Nadeln ab, die schnell getrocknet, ohne Veränderung sich aufbewahren lassen. Ausbeute 75—80%. Absolut rein erhält man die Verbindung am besten durch Umkristallisieren aus Benzol oder Toluol.

II. Aus Amidodimethylanilin.

Die bei der Darstellung von Dimethylamin (s. dort) im Kolben hinterbleibenden Flüssigkeiten werden noch heiss durch ein Faltenfilter filtriert, wobei etwas Harz auf dem Filter hinterbleibt. Zu dem dunkelbraunen Filtrat gibt man auf je 1 Liter Flüssigkeit unter Umrühren 250 g Kochsalz und kühlt auf 0° ab. Hierbei erstarrt die Masse zu einem Kristallbrei von Nitrosophenolnatrium, welches fast vollständig in Form

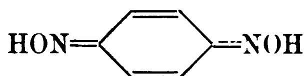
[1]) Ann. 277 (1893) 85.

roter Kriställchen ausgesalzen wird. Man saugt die sehr voluminöse Kristallmasse auf einer Nutsche ab, löst sie in möglichst wenig kaltem Wasser auf, sättigt die Lösung mit Kohlensäure und schüttelt mit Tierkohle, bis eine abfiltrierte Probe durch Säure rein weiss gefällt wird. Die abfiltrierte, schön rotbraune Lösung wird nun unter Umrühren vorsichtig in eiskalte, verdünnte Schwefelsäure gegossen, der schwach gelblich grüne Niederschlag abgesaugt und mit Aether aufgenommen. Aus der intensiv und rein grün gefärbten Lösung kristallisiert beim Verdunsten das Nitrosophenol in schwach bräunlich grünen, konzentrisch vereinigten grossen Blättern.

Ausbeute 35—40% der Theorie.

Eigenschaften: Fast weisses Kristallpulver, oder (in kompaktem Zustand) schwach bräunlich grüne Blätter, die sich bei 125° zersetzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Azeton mit grüner Farbe. Auch in Wasser ziemlich löslich; die Lösung färbt sich beim Kochen braun.

Chinondioxim,



Zur Darstellung von Chinondioxim in kleinem Maßstab löst man 5 g Chinon in möglichst wenig kaltem Wasser und versetzt die Lösung mit 10 g Hydroxylaminchlorhydrat und $2^1/_2$ ccm konzentrierter Salzsäure. Nach 12stündigem Stehen scheidet sich eine reichliche Menge von Chinondioxim in feinen farblosen Nadeln ab.

Ausgehend vom Chinonmonoxim (Nitrosophenol) lässt sich Chinondioxim auf folgende Weise nach Lobry de Bruyn[1]) erhalten: Man übergiesst frisch bereitetes p-Nitrosophenol mit 50 Teilen Wasser, fügt 1 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und 1 Mol. Salzsäure hinzu und filtriert nach 6—8 Tagen ab. Man wäscht den erhaltenen Niederschlag mit verdünntem Ammoniak, löst ihn dann in konzentriertem wässerigen Ammoniak und fällt das freie Dioxim durch Einleiten von Kohlensäure.

Eigenschaften: Kurze farblose Nadeln oder lange, feine, gelbe Nadeln, welch letztere beim Trocknen in ein farbloses Pulver zerfallen. Zersetzt sich gegen 240°. Fast unlöslich in Wasser.

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas. **13** (1894) 109.

p-Nitrosoanilin,



Nach einer Vorschrift von O. Fischer und Hepp[1], die von ersterem und Schäffer[2]) etwas verbessert wurde, verfährt man folgendermassen:

1 Teil p-Nitrosophenol wird mit 5 Teilen Salmiak und 10 g trockenem essigsauren Ammon (von dessen guter Beschaffenheit die Ausbeute wesentlich abhängt) unter Zusatz von wenig Ammoniumkarbonat etwa $^3/_4$ Stunden lang auf einem stark siedenden Wasserbade digeriert. Das Ende der Reaktion erkennt man am besten, wenn man eine Probe der Schmelze auf Ton streicht; dieselbe muss sich beim Erkalten mit einem schönen, stahlblau glänzenden Ueberzug bedecken und innerlich von blauschwarzer Farbe sein, während die Schmelze in dünnen Schichten dunkelgrün mit einem Stich ins Braune sein soll. Man giesst die Schmelze in kaltes Wasser, löst den abgeschiedenen Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure, filtriert vom zurückbleibenden Harz ab und fällt das klare Filtrat mit Ammoniak. Da das Nitrosoanilin in den Ammonsalzen nicht unbeträchtlich löslich ist, extrahiert man überdies die Mutterlauge mit Aether.

Zur Reinigung wird in heissem Benzol gelöst, mit wenig Tierkohle gekocht und filtriert; die hellgrüne Lösung scheidet dann nach dem Konzentrieren das Nitrosoanilin in prächtigen stahlblauen Nadeln ab.

Eigenschaften: Stahlblaue gekrümmte Nadeln vom Schmp. 173—174°.

Nitrosodimethylanilin,



500 g Dimethylanilin werden in $2^1/_2$ Liter roher Salzsäure unter Zugabe von 3 Liter Wasser aufgelöst; die erkaltete Lösung wird dann mit 2 kg zerstossenem Eis versetzt. In die auf 0° abgekühlte Flüssigkeit, welche reichlich überschüssiges Eis enthalten muss, lässt man eine Lösung von 350 g Natriumnitrit in 1 Liter Wasser im dünnen Strahle unter gutem Umrühren einlaufen. Schon während der Zugabe des Nitrits scheidet sich das salzsaure Salz der Nitrosoverbindung in gelben Nadeln ab. Zur Vervollständigung der Kristallisation lässt man etwa 1 Stunde stehen, bringt dann die Kristalle auf ein Koliertuch, lässt abtropfen,

[1]) Ber. 20 (1887) 2475.
[2]) Ann. 286 (1895) 151.

wäscht mit verdünnter Salzsäure oder salzsäurehaltigem Alkohol nach und presst die Salzmasse ab. Durch Umkristallisieren aus heissem Wasser lässt sich das Salz nicht reinigen.

Zur Darstellung der freien Base wird das Chlorhydrat in Wasser suspendiert, mit der berechneten Menge Natronlauge in der Kälte zersetzt und die abgeschiedene Base nach dem Trocknen aus Benzol unter Zusatz von Petroläther umkristallisiert.

Eigenschaften: Die Base kristallisiert aus Aether in grossen grünen Blättern vom Schmp. 85°. Mit Säuren bildet sie gut kristallisierende, meist schwer lösliche Salze. Beim Kochen mit Natronlauge entwickelt sich Dimethylanilin unter gleichzeitiger Bildung von Nitrosophenol.

p-Nitrosodiäthylanilin,



Einer von Kopp[1]) stammenden Methode gibt H. Erdmann[2]) folgende bewährte Ausführungsform:

500 g Diäthylanilin werden in $2^1/_2$ Liter roher Salzsäure unter Zusatz von 3 Liter Wasser aufgelöst. Die erkaltete Lösung wird mit 2 kg zerstossenem Eis versetzt. In die auf 0° abgekühlte Flüssigkeit, welche reichlich Eis enthalten muss, lässt man eine Lösung von 285 g Natriumnitrit in 1 Liter Wasser in dünnem Strahl unter gutem Umrühren einlaufen. Nach völliger Zugabe des Nitrits scheidet sich das salzsaure Salz der Nitrosoverbindung allmählich in gelben Nadeln ab. Ohne Rücksicht auf diese unvollständige Abscheidung versetzt man die eiskalte und durch weiteres Eintragen von Eis kalt gehaltene Lösung unter Umrühren mit etwa 3 Liter 20proz. Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaktion, wobei die Nitrosoverbindung als grüne, voluminöse Kristallmasse ausfällt.

Man kristallisiert die Base zur Reinigung aus Aether um oder führt sie durch die berechnete Menge Salzsäure (100 ccm konzentrierte Säure entsprechen 170 g Nitrosodiäthylanilin) in das gut kristallisierende Chlorhydrat über, welches zur Reinigung mit wenig salzsäurehaltigem Alkohol gewaschen wird.

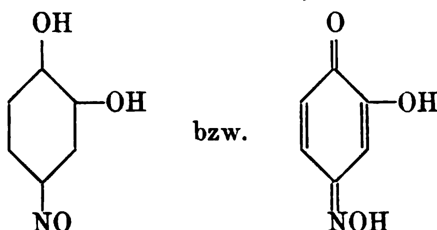
Eigenschaften: Grüne Prismen (aus Aether) vom Schmp. 84°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

---

[1]) Ber. 8 (1875) 621.

[2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

4-Nitrosoresorzin,



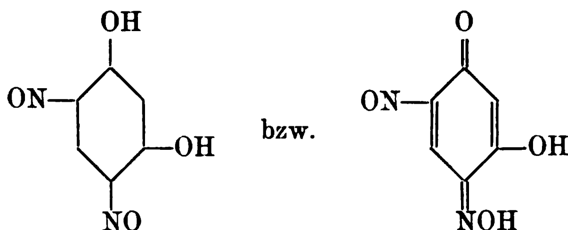
Man löst nach Henrich[1]) 33 g Resorzin in 90 ccm absolutem Alkohol und versetzt mit einer Lösung von 24 g Aetzkali in möglichst wenig absolutem Alkohol. Diese Lösung wird in einer Kältemischung gut gekühlt und dann unter Umrühren mit 39 g vorher gekühltem Amylnitrit versetzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich alsbald dunkelrot und erstarrt nach 3—4stündigem Stehen im Eis vollständig zu einer Kristallmasse. Man saugt das so gebildete Kaliumsalz ab, wäscht mit Alkohol und Aether nach und trocknet es.

Für die Abscheidung des freien Nitrosoresorzin ist gute Abkühlung ganz besonders wichtig. Man rührt 50 g des Kaliumsalzes mit Wasser zu einem dünnen Brei an, gibt reichlich Eisstücke hinzu und säuert mit einer Lösung von 25 g konzentrierter Schwefelsäure in 75 g Wasser, in der ebenfalls Eisstücke schwimmen, vorsichtig an. Das Nitrosoresorzin muss sich als hellgelber Kristallbrei abscheiden, der sich gut filtrieren lässt.

Ausbeute fast quantitativ.

Eigenschaften: Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). Bräunt sich bei 112°; wird bei 148° ganz schwarz. Sehr leicht löslich in Alkohol und Azeton, weniger in kaltem Wasser, Chloroform, Aether und Eisessig, unlöslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff.

2,4-Dinitrosoresorzin,



Nach Fitz[2]) verfährt man folgendermassen:

Man löst Resorzin (1 Mol.) in der 50fachen Menge Wasser, kühlt

[1]) Ber. 35 (1902) 4193.

[2]) Ber. (8 1875) 631.

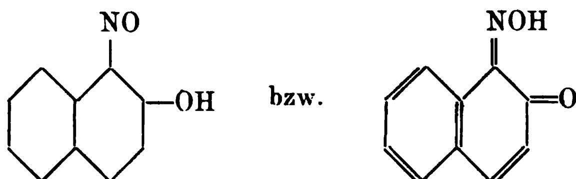
bis nahe auf 0° ab, setzt Essigsäure (2 Mol.) hinzu und dann eine wässerige Lösung von Kaliumnitrit (2 Mol.). Die Flüssigkeit färbt sich alsbald dunkel, und nach wenigen Minuten beginnt die Abscheidung des sauren Kaliumsalzes des Dinitrosoresorzins. Man lässt ca. $^1/_4$ Stunde stehen und giesst dann die ganze Masse in verdünnte Schwefelsäure (2 Mol.). Es scheidet sich freies Dinitrosoresorzin in gelblichen Flocken ab. Man lässt ca. 1 Stunde stehen, bringt die Substanz auf ein Filter und wäscht gut aus.

Man kristallisiert aus heissem Wasser oder besser aus heissem 50proz. Alkohol um. Die heisse Lösung färbt sich, namentlich beim Filtrieren, durch Oxydation an der Luft stark braun.

Ausbeute etwa 80% der Theorie.

Eigenschaften: Gelbliche Blättchen, welche 2 oder 1 Mol. Kristallwasser enthalten. Verpufft bei 115°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Azeton; ganz unlöslich in Aether und Benzol.

1-Nitroso-2-naphthol,



α-Nitroso-β-naphthol.

Ilinski und Henriques[1]) haben folgende Darstellungsmethode ausgearbeitet:

100 g käufliches β-Naphthol werden mit 75 g wasserfreiem Chlorzink in 600 ccm Alkohol gelöst. Zu der am Rückflusskühler siedenden Lösung lässt man 100 ccm einer konzentrierten Natriumnitritlösung (500 g Natriumnitrit in 1 Liter Wasser) durch einen Tropftrichter im dünnen Strahle einfliessen. Die Flüssigkeit färbt sich bald rot, und nach kurzem Kochen scheidet sich das rotbraune Zinksalz des Nitrosonaphthols aus. Man lässt über Nacht stehen, filtriert dann das ausgeschiedene Salz ab und wäscht mit wenig Alkohol nach. Das Zinksalz wird mit 1 Liter Wasser angerührt und mit einer Lösung von 90 g Natriumhydroxyd in 200 ccm Wasser kurze Zeit digeriert, bis sich alles in das grüne kristallinische Natriumsalz verwandelt hat, während das Zink in Lösung gegangen ist. Nach dem Erkalten wird das Natriumsalz abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und mit nicht zu verdünnter Salzsäure in der Kälte zersetzt. Man erhält so nach dem Filtrieren und Waschen fast chemisch reines Nitrosonaphthol, das für die meisten Zwecke einer

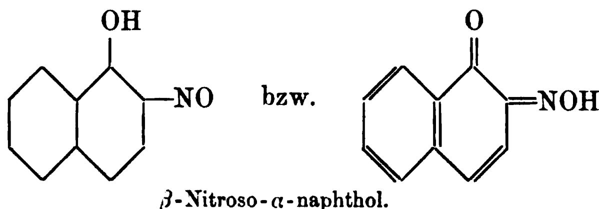
[1]) Ber. 18 (1885) 705.

weiteren Reinigung nicht mehr bedarf. Um ein vollständig reines Produkt darzustellen, löst man das Nitrosonaphthol in Sodalösung und fällt das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure.

Die Ausbeute beträgt 110—115% des angewandten Naphthols.

Eigenschaften: Dünne Blättchen oder kurze, dicke, orangebraune Prismen vom Schmp. 109,5°. Wenig löslich in kochendem Wasser, fast gar nicht in kaltem; schwer löslich in Ligroin, sehr leicht in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig. 1 Teil ist löslich in 42 Teilen Alkohol bei 13°; sehr leicht löslich in heissem Alkohol.

2-Nitroso-1-naphthol,



β-Nitroso-α-naphthol.

Nach Ilinsky und Henriques [1]) verfährt man folgendermassen: 100 g käufliches α-Naphthol und 100 g wasserfreies Chlorzink werden in 600 ccm Alkohol gelöst; darauf wird die Lösung am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Zu der siedenden Lösung gibt man durch einen Tropftrichter eine wässerige Lösung von 50 g Natriumnitrit und erhält das Ganze noch 2—3 Stunden in lebhaftem Sieden.

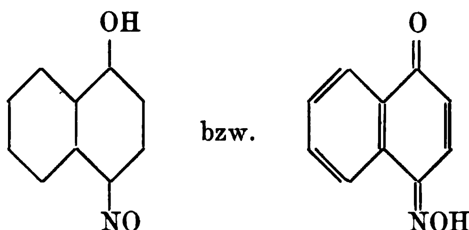
Nun lässt man erkalten und überlässt das Reaktionsprodukt längere Zeit sich selbst. Hiebei scheidet sich das rote Zinksalz des β-Nitroso-α-naphthols aus. Dasselbe ist durch und durch mit feinen gelblichen Nadeln des freien 4-Nitroso-1-naphthols durchsetzt. Man saugt ab, wäscht mit wenig kaltem Alkohol nach und suspendiert den Rückstand in Wasser. Durch Zusatz von Salzsäure scheidet man nun aus dem Zinksalz des β-Nitroso-α-naphthols die freie Nitrosoverbindung ab, saugt nochmals ab und wäscht den Rückstand ordentlich mit kaltem Wasser aus. Zur Trennung der beiden isomeren Nitrosoverbindungen behandelt man das Gemisch mit einer Lösung von 30 g Kaliumhydroxyd in 300 ccm Alkohol. Hiebei bleibt das Kaliumsalz der 4-Nitrosoverbindung in Lösung. Nach einiger Zeit filtriert man ab, wäscht das β-Nitrosonaphtholkalium sorgfältig mit kaltem Alkohol aus und löst es in heissem Wasser. In dem Filtrate fällt man das freie β-Nitroso-α-naphthol mit Salzsäure aus.

Ausbeute: 100 g α-Naphthol geben 50 g 2-Nitroso-1-naphthol. Die alkoholischen Filtrate dienen zur Gewinnung von 4-Nitroso-1-naphthol (s. dort).

[1]) Ber. **18** (1885) 706.

Eigenschaften: Gelbe oder gelbgrüne Nadeln, welche bei 147—148° unter Zersetzung schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heissem, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Azeton, schwerer in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether und Ligroin.

4-Nitroso-1-naphthol,



α-Nitroso-*α*-naphthol.

Das bei der Darstellung von 2-Nitroso-1-naphthol (s. dort) in annähernd gleicher Menge gebildete 4-Nitroso-1-naphthol ist schwerer rein zu erhalten als das stärker saure Isomere. Es findet sich zum Teil in der alkoholischen, zum Teil in der alkalisch alkoholischen Mutterlauge des 2-Nitroso-1-naphthols.

Man versetzt nach Ilinski und Henriques[1]) das alkoholische Filtrat, welches man beim Isolieren des mit freiem 4-Nitroso-1-naphthol durchsetzten Zinksalzes des 2-Nitrosol-1-naphthols erhält, mit dem 3 bis 4fachen Volumen Wasser. Hiebei fällt sogleich 4-Nitroso-1-naphthol aus, während das unveränderte, in Lösung gegangene *α*-Naphthol erst allmählich auskristallisiert. Durch schnelles Absaugen und Auswaschen mit Wasser werden beide getrennt.

Das bei der Behandlung mit alkoholischem Kali gewonnene Filtrat, welches aus einer Lösung des Kaliumsalzes des 4-Nitroso-1-naphthols besteht, wird mit dem 4—5fachen Volumen Wasser versetzt, worauf man aus der Flüssigkeit durch Zusatz von Salzsäure das 4-Nitroso-1-naphthol ausfällt. Nachdem man letzteres mit kaltem Wasser ausgewaschen hat, wird es mit der zuerst erhaltenen Portion vereinigt und getrocknet.

Von färbenden Verunreinigungen und von etwaigen Spuren von Naphthol kann man das Produkt durch Waschen mit Benzol befreien.

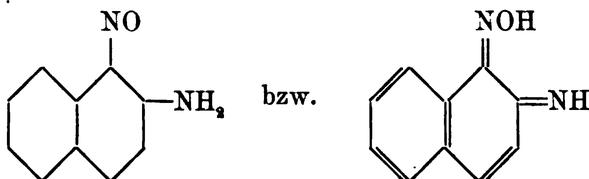
Ausbeute aus 100 g *α*-Naphthol 40 g 4-Nitroso-1-naphthol.

Eigenschaften: Schöne, rauchgelbe, bronzeglänzende Schuppen, welche in vollkommen reinem Zustand bei 190° schmelzen. Kristallisiert aus ätherisch alkoholischer Lösung in feinen, federartigen Büscheln. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Azeton, schwer in Chloroform und Schwefelkohlentsoff, wenig in heissem Benzol.

---

[1]) Ber. **18** (1885) 706.

1-Nitroso-2-naphthylamin,

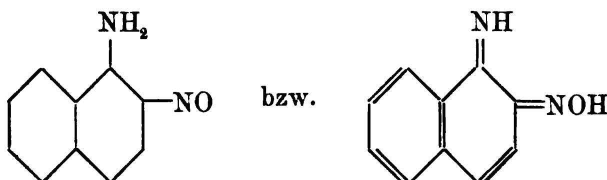


α-Nitroso-β-naphthylamin.

Nach Ilinski[1]) werden 25 g Nitroso-α-naphthol in einer mit Patentverschluss versehenen Selterswasserflasche mit 10proz. wässerigem Ammoniak im Wasserbade 20—30 Minuten auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten ist der Inhalt der Flasche zu einem Brei grüner Nadeln erstarrt. Man saugt die Kristalle ab, wäscht mit verdünntem Ammoniak nach und bringt das Produkt auf Ton. Das Rohprodukt wird rasch in verdünnter Salzsäure in der Kälte gelöst, schnell filtriert und das Filtrat mit Ammoniak unter Kühlung gefällt. Die in voluminösen, kristallinischen, grünen Flocken ausgeschiedene Base wäscht man mit Wasser gut aus. Sie kann aus verdünntem Alkohol umkristallisiert werden.

Eigenschaften: Grüne Nadeln vom Schmp. 150—152°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (ausgenommen Ligroin).

2-Nitroso-1-naphthylamin,



β-Nitroso-α-naphthylamin.

Harden[2]) empfiehlt folgende Methode:

Man erhitzt ein fein verteiltes Gemisch von 10 g β-Nitroso-α-naphthol (s. dort), 20 g Salmiak und 50 g essigsauren Ammonium 1/2 Stunde lang auf dem Wasserbade. Während dieser Zeit muss die Schmelze gut umgerührt werden und durch häufigen Zusatz von kleinen Mengen kohlensauren Ammons (im ganzen werden ungefähr 20 g gebraucht) immer stark alkalisch gehalten werden.

Die zuerst dunkelrote Masse wird nach und nach dunkler und nimmt schliesslich einen kantharidengrünen Glanz an. Man lässt sie erkalten. behandelt die feste Masse mit kaltem Wasser, filtriert und wäscht gut mit Wasser aus.

[1]) Ber. **19** (1886) 343.
[2]) Ann. **255** (1889) 151.

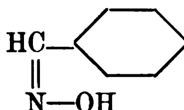
Das rötlichbraune, feinkörnige Produkt, welches einen deutlichen grünen Glanz besitzt, wird dann aus ungefähr 250 ccm kochendem Benzol umkristallisiert. Durch Einengen der Mutterlauge lässt sich eine zweite Portion erhalten.

Ausbeute 80% des angewandten Nitrosonaphthols.

Eigenschaften: Kleine kantharidenglänzende Prismen (aus Benzol), die sich zu einem rotbraunen Pulver zerreiben lassen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heissem Wasser und in Ligroin, ziemlich leicht in Aether und Chloroform (mit gelber Farbe), noch leichter in heissem Benzol und Alkohol (mit rotbrauner Farbe).

Benzaldoxim,

I. α-Verbindung.



Benzantialdoxim.

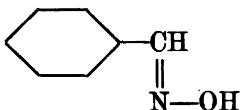
Man gibt nach Beckmann [1]) zu Benzaldehyd konzentrierte (20 bis 25proz.) Natronlauge in reichlichem Ueberschuss und fügt unter Umschütteln portionsweise die berechnete Menge Hydroxylaminchlorhydrat hinzu. Unter freiwilligem Erwärmen erfolgt sofort Umsetzung. Sobald die Oelschicht und der Benzaldehydgeruch verschwunden sind, lässt man erkalten, löst etwa auskristallisierte Natriumverbindung durch Zusatz von etwas Wasser, schüttelt einige Male mit wenig Aether aus und fällt das Oxim aus der wässerigen Lösung mit Kohlensäure. Die Anwendung von konzentrierter Natronlauge ist deshalb angezeigt, weil mit steigender Verdünnung der Aether mehr und mehr Oxim extrahiert.

Um die Verbindung ganz rein von der β-Form zu erhalten, trägt man das Benzaldoxim in eine ziemlich gesättigte alkoholische Lösung von Natriumäthylat ein. Es wird dann nur das Natriumsalz der α-Verbindung und zwar sofort voluminös gefällt und kann durch Absaugen und Auswaschen mit einer Lösung von Natriumalkoholat von der etwa vorhandenen, gelöst bleibenden β-Verbindung getrennt werden. Behandlung mit Wasser und Kohlensäure macht aus der Natriumverbindung das Oxim wieder frei.

Eigenschaften: Ganz reines α-Derivat stellt nach Beckmann ein völlig farbloses dickliches Oel dar, das nach dem Erstarren bei 33° schmilzt. Es ist wenig löslich in Wasser, leicht in Kalilauge, Alkohol und Aether.

[1]) Ber. **23** (1890) 1684.

II. β-Verbindung.



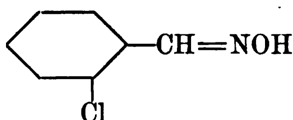
Benzsynaldoxim.

Man leitet nach Beckmann[1]) trockenen Chlorwasserstoff unter Umschütteln in eine ätherische Lösung von Benzantialdoxim, saugt den entstandenen Kristallbrei ab, wäscht mit Aether nach, trägt die Substanz darauf in Aether ein, welcher im Scheidetrichter über konzentrierte Sodalösung geschichtet ist und bewirkt sofort die Zersetzung durch Umschütteln. Diese Operationen sind ohne Unterbrechung hintereinander auszuführen. Bei nicht zu langsamem Abdunsten des Aethers in der Kälte hinterbleibt das β-Oxim in nahezu theoretischer Ausbeute.

Freies festes β-Benzaldoxim wird manchmal von einem Tag zum anderen zu öligem Oxim zurückverwandelt. Diese Unbeständigkeit beruht auf dem Anhaften letzter Spuren fremder Substanzen, welche sich durch Verreiben und Waschen mit Benzol, worin das β-Oxim im Gegensatz zur α-Verbindung schwer löslich ist, entfernen lassen. Derartig gereinigte Produkte sind haltbar.

Eigenschaften: Dünne, glänzende Nadeln, welche — rasch erhitzt — bei 128—130° schmelzen. Schwer löslich in Benzol. Geht bei längerem Erhitzen wieder in die α-Verbindung über; der Uebergang erfolgt noch viel rascher beim Vermischen mit verdünnter Schwefelsäure.

o-Chlorbenzaldoxim,



Nach Erdmann und Schwechten[2]) verfährt man folgendermassen:

20 g o-Chlorbenzaldehyd werden mit einer Lösung von 12 g Hydroxylaminchlorhydrat in 400 ccm Wasser unter Zusatz von 125 ccm 10proz. Sodalösung im verschlossenen Kölbchen digeriert. Die Reaktion verläuft unter geringem Steigen der Temperatur schon in der Kälte vollständig; der ölige Aldehyd ist nach $^1/_2$ Stunde gänzlich verschwunden, und es hat sich ein Haufwerk feiner weisser Kristalle abgeschieden, die man aus Alkohol umkristallisiert.

Um aus dem freien Oxim das Chlorhydrat darzustellen, löst man 10 g des Oxims in 100 ccm absolutem Aether und leitet trockenen Chlor-

---

1) Ber. **23** (1890) 1685.

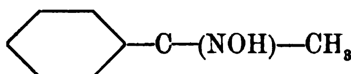
2) Ann. **260** (1890) 56.

wasserstoff ein. Es scheidet sich im Laufe einer Stunde allmählich das Oxim als Chlorhydrat in grossen, fest an den Gefässwandungen sitzenden Kristallen ab. Das schwere, grobe Kristallpulver lässt sich durch Dekantieren mit wenig Aether auswaschen; in viel Aether ist es unlöslich.

Eigenschaften: α-Chlorbenzaldoxim bildet (bei langsamer Kristallisation) derbe, stark lichtbrechende Prismen, die bei 75—76° schmelzen.

Das Chlorhydrat bildet ein schweres Kristallpulver, das mit überschüssiger kalter Sodalösung das freie Oxim zurückbildet.

Azetophenonoxim,

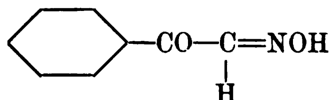


Methylphenylketoxim.

Man löst nach Janny[1]) 3 g Azetophenon in Alkohol und setzt die wässerige Lösung der berechneten Menge von Hydroxylamin (erhalten durch Vermischen von Hydroxylaminchlorhydratlösung mit Sodalösung in geringem Ueberschuss) hinzu. Nach 24 Stunden destilliert man den Alkohol ab. Beim Erkalten scheidet sich dann aus der wässerigen Flüssigkeit das Oxim als Oel ab. Man äthert aus, trocknet die ätherische Lösung und dampft sie ein. Bei längerem Stehen erstarrt das hinterbleibende Oel zu schönen Kristallen. Zur Reinigung wird die Verbindung am besten aus heissem Wasser umkristallisiert. Beim Erkalten trübt sich die Lösung anfangs milchig, nach etwa einer Stunde aber kristallisieren farblose seidenglänzende Nädelchen. Dabei ist zu beachten, dass man nicht zu lange mit Wasser kocht, da die Substanz mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig ist.

Eigenschaften: Seideglänzende Nädelchen vom Schmp. 59°, die in ganz reinem Zustand geruchlos sind, nach einiger Zeit infolge geringer Zersetzung aber den Geruch von Azetophenon annehmen. Aeusserst leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Azeton, Benzol und Ligroin.

Nitrosoazetophenon,



Benzoylformoxim.

Nitrosoazetophenon lässt sich nach der folgenden Vorschrift von Claisen[2]) darstellen:

[1]) Ber. **15** (1882) 2781.
[2]) Ber. **20** (1887) 656, 2194.

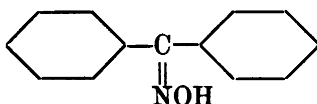
Man löst am Rückflusskühler in einem starkwandigen Literkolben 23 g metallisches Natrium in 500 ccm absolutem Alkohol, kühlt dann den Kolben gut in einer Kältemischung ab, fügt 120 g Amylnitrit zu und lässt aus einem mit lose schliessenden Kork aufgesetzten Tropftrichter 120 g Azetophenon (käufliches Hypnon) in dünnem Strahle einfliessen. Man verschliesst nun den Kolben luftdicht und lässt 2 Tage stehen, worauf man das reichlich ausgeschiedene rotbraune Natriumsalz absaugt und mit Aether auswäscht. Das an der Luft getrocknete Salz löst man in Eiswasser, gibt 40 ccm Eisessig zu, saugt den gelblich weissen Niederschlag ab und kristallisiert ihn, zur Entfernung von etwas beigemengter Benzoesäure, aus wenig heissem Chloroform oder Essigester um.

Ausbeute an Natriumsalz 120 g.

Ausbeute an freiem Nitrosoketon 75 g.

Eigenschaften: Farblose oder schwach gelb gefärbte prismatische Kristalle, die bei 126—128° unscharf schmelzen. Bei 155° zersetzt sich die Verbindung unter Gelbfärbung und Gasentwicklung. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in wässerigen Alkalien. Das Natriumsalz ist in trockenem Zustand leicht zersetzlich. Berührt man es an einer Stelle mit einem heissen Gegenstand, so verpufft es durch die ganze Masse hindurch unter Verbreitung intensiven Blausäuregeruches; ebenso beim Auftropfen einer Spur Schwefelsäure, Salpetersäure oder Brom.

Benzophenonoxim,

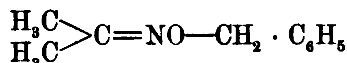


Man erhitzt nach Beckmann [1]) 30 g Benzophenon, gelöst in 150 g Alkohol (90proz.), mit 20 g Hydroxylaminchlorhydrat und wenig Salzsäure 6 Stunden im Wasserbade am Rückflusskühler. Dann destilliert man den Alkohol ab und kristallisiert das hinterbleibende, kristallinisch erstarrende Oel aus alkoholhaltigem heissen Wasser um.

Eigenschaften: Feine seideglänzende Nadeln vom Schmp. 139,5—140°. Sehr leicht löslich in Aether und Azeton; weniger leicht in Benzol, Chloroform und Ligroin, sehr wenig in kaltem Wasser. Löslich in wässerigen Alkalien.

[1]) Ber. **19** (1886) 989.

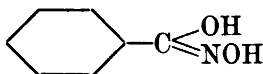
Benzylazetoxim,



Nach Janny [1]) versetzt man Azetoxim (1 Mol.) mit einer alkoholischen Lösung von Natrium (1 Atom) und etwas weniger als einem Molekül Benzylchlorid. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade tritt bald Abscheidung von Chlornatrium ein, und durch einige Stunden langes Digerieren wird die Umsetzung vollendet. Die Reaktion ist beendet, wenn eine kleine Probe der alkoholischen Lösung beim Versetzen mit Wasser ein chlorfreies Oel abscheidet. Dann wird durch Versetzen mit Wasser das abgeschiedene Salz in Lösung gebracht und zugleich ein bräunlich gefärbtes Oel abgeschieden, das mit Aether extrahiert und mit Wasserdämpfen übergetrieben wird. So erhält man eine trübe Flüssigkeit, in der die Oeltröpfchen ausserordentlich lange suspendiert bleiben. Am besten wird also die neue Verbindung mit Aether ausgeschüttelt, die Lösung getrocknet und der Aether verdunstet. Der Rückstand bildet ein farbloses oder schwach gelblich gefärbtes Oel.

Eigenschaften: Farbloses Oel von angenehmem Geruch. Siedet bei 190° unter weitgehender Zersetzung; auch im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Benzhydroxamsäure,



Jeanrenaud [2]) empfiehlt folgende Methode der Darstellung von Benzhydroxamsäure:

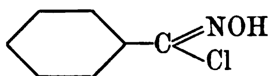
Zur alkoholischen Lösung von 1 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat setzt man zuerst 1 Mol. Natriumalkoholat, also nur soviel als nötig ist, um die Salzsäure zu binden, filtriert das ausgeschiedene Chlornatrium ab und fügt zum Filtrat 1 Mol. Benzoesäureäthylester und hierauf erst wieder ein zweites Molekül Natriumäthylat. Es scheidet sich dann ein Gemisch von zwei verschiedenen Natriumverbindungen aus, von denen die eine gelatinös, die andere kristallinisch ist. Letztere stellt das Natriumsalz der Benzhydroxamsäure dar; sie bleibt beim Auswaschen des Niederschlages mit Alkohol so gut wie vollständig zurück und liefert, in Wasser gelöst, auf Zusatz von Salzsäure die fast reine Benzhydroxamsäure in Form weisser Blättchen, die nur einen leichten Stich ins Rote

[1]) Ber. **16** (1883) 174.
[2]) Ber. **22** (1889) 1272.

besitzen. Die Säure wird durch Umkristallisieren aus Alkohol rein und vollständig weiss.

Eigenschaften: Rhombische Plättchen oder Tafeln, die bei 124—125° schmelzen; bei höherer Temperatur tritt plötzlich stürmische Zersetzung ein. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem, sehr leicht in Alkohol. Wenig löslich in absolutem Aether, unlöslich in Benzol. Die Säure und ihre Alkalisalze geben mit Eisenchlorid einen dunkelroten Niederschlag, der sich in überschüssigem Eisenchlorid mit intensiver, dunkelkirschroter Farbe auflöst (charakteristische Reaktion). Beim Erwärmen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäuure zerfällt die Säure leicht hydrolytisch in Benzoesäure und Hydroxylamin.

Benzhydroxamsäurechlorid,

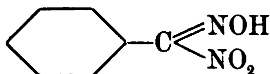


Benzhydroximsäurechlorid.

Nach Werner und Buss[1]) wird in die gut gekühlte Lösung von Benzaldoxim in Chloroform so lange ein salzsäurefreier trockener Chlorstrom eingeleitet, bis die zum Beginn auftretende grüne Färbung einer rein gelben gewichen ist und starke Salzsäureentwicklung zu beobachten ist. Das Chloroform wird im Vakuumexsikkator abgedunstet; nach 2 Tagen kristallisiert das Benzhydroxamsäurechlorid aus; schneller gelingt die Kristallisation durch Einstellen in ein Kältegemisch.

Eigenschaften: Derbe Prismen vom Schmp. 48°.

Benznitrolsäure,



Wieland und Semper[2]) geben für die Darstellung von Benznitrolsäure folgende Vorschrift:

3 g reines, doppelt destilliertes Phenylnitromethan (vom Sdp. 125° bei 18 mm) werden unter Kühlung durch Schütteln in 8 ccm 20proz. Kalilauge gelöst. Man nimmt jede Spur von Verunreinigung durch zweimaliges Ausschütteln mit Aether weg, versetzt dann mit einer Lösung von 3,4 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser und gibt dazu unter Kühlung auf —15° tropfenweise 45 ccm einer kalt gesättigten Oxalsäurelösung (= 3,2 g). Dann macht man durch vorsichtigen Zusatz von 20 ccm eiskalter 10proz. Kalilauge wieder alkalisch und lässt nochmals die gleiche

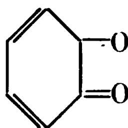
[1]) Ber. **27** (1894) 2197.
[2]) Ber. **39** (1906) 2522.

Menge Oxalsäurelösung zutropfen. Die saure Flüssigkeit wird dreimal ausgeäthert; die Aetherauszüge werden durch dreimaliges Waschen mit Wasser von gelösten Stickoxyden befreit. Nun schüttelt man mit einer gekühlten 2proz. Ammoniaklösung, die man in Portionen von je 5 ccm zufügt, die Aetherlösung durch. Die ersten Auszüge, die ungefärbt sind, giesst man weg und beginnt mit der Isolierung der Nitrolsäure erst von dem Moment an, wo die Ammoniaklösung orange gefärbt bleibt. Nach zwanzigmal wiederholtem, kräftigem Ausschütteln mit je 5 ccm des verdünnten Ammoniaks äthert man die vereinigten, stets im Kältegemisch gehaltenen Auszüge 2—3mal mit frischem Aether aus, wobei sich gewöhnlich an einer schwachen Trübung die beginnende Zersetzung bemerkbar macht, überschichtet mit Aether und setzt dann durch Zusatz von Oxalsäure die Benznitrolsäure in Freiheit. Durch dreimaliges Ausäthern erhält man so die schwach gelblich gefärbte Lösung der Säure, die vor dem Trocknen noch zweimal mit Eiswasser gewaschen wird. Man lässt hierauf 2 Stunden über Chlorkalzium stehen und saugt dann den Aether im Wasserbade, ohne zu erwärmen, an der Luftpumpe ab.

Man erhält so bei raschem Arbeiten unter steter energischer Kühlung die Benznitrolsäure sofort in reiner kristallisierter Form. Man streicht die Substanz auf Ton und trocknet sie im Vakuum über Schwefelsäure und Stangenkali. Ausbeute etwa 50% vom angewandten Phenylnitromethan.

Eigenschaften: Schöne farblose Nadeln vom Schmp. 57—58°; wenige Grade höher beginnt die Zersetzung, die bei weiterem Erwärmen heftig wird. Lässt sich aus lauwarmem Wasser und aus niedrig siedendem Petroläther umkristallisieren. In allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist die Verbindung leicht löslich.

o-Chinon,



Nach einer Methode von Willstätter[1]) lässt sich Brenzkatechin mittels Silberoxyd zu o-Chinon oxydieren.

Von grösster Wichtigkeit ist dabei, dass das zur Verwendung kommende Silberoxyd richtig vorbereitet ist. Man fällt Silberoxyd aus Silbernitratlösung mittels Alkalilauge aus, dekantiert es 12mal mit Wasser und je 6mal mit Azeton und mit wasserfreiem Aether, und verwendet das vor Feuchtigkeit sorgfältig verwahrte Produkt direkt in Suspension, ohne es vorher zu trocknen.

---

[1]) Ber. **37** (1904) 4744; **41** (1908) 2580.

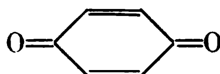
Man löst, nachdem man etwa 10 g Silberoxyd in der angegebenen Weise bereitet hat, 2 g Brenzkatechin in 150 ccm absolutem Aether, setzt ca. 8 g geglühtes Natriumsulfat (zum Aufnehmen des durch die Reaktion gebildeten Wassers) und das Silberoxyd hinzu und schüttelt die Flüssigkeit 5—6 Minuten lang in der Maschine. Dann filtriert man rasch ab, versetzt mit Petroläther und kühlt die Flüssigkeit. Das o-Chinon scheidet sich dann in prächtigen Kristallen ab.

Misslingt der Versuch, so trägt in der Regel eine unrichtige Vorbereitung des Silberoxydes daran die Schuld. Die Chinonlösung erscheint bei einem gut gelungenen Oxydationsversuch bei grosser Schichtdicke hellrot bis rot im durchfallenden Licht, schön grün im auffallenden. Reagenzglasproben sind in der Durchsicht hellgrün bis grasgrün, im auffallenden Licht rot.

Arbeitet man sehr rasch und mit kleinen Mengen, so scheidet sich das Oxydationsprodukt zunächst in Form vollkommen farbloser Kristalle aus (nach Willstätter als Superoxyd), die aber sehr bald in die rote Modifikation übergehen.

Eigenschaften: Prächtige rote Kristalle, die in kaltem Benzol und Aether schwer, in der Wärme ziemlich leicht löslich sind; sie lösen sich auch leicht in Chloroform, sehr leicht in Azeton; in Petroläther sind sie unlöslich. Von Wasser wird die Verbindung rasch zersetzt. Auch sonst besitzen die Kristalle geringe Haltbarkeit; schon im Laufe eines Tages beginnen sie sich zu zersetzen, indem sie entweder verblassen oder sich in schwarzbraune Produkte umwandeln. Scharfen Schmelzpunkt zeigen die Kristalle des o-Chinons nicht; sie beginnen bei 60—70° sich unter Dunkelfärbung zu zersetzen.

p-Chinon,



Für die Darstellung von p-Chinon gibt H. Erdmann[1]) folgende Vorschrift:

In einem Rundkolben von ca. 4 Liter Inhalt werden 60 ccm Anilin in einem Gemisch von 1800 ccm Wasser und 270 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Die Lösung wird durch Eiswasser auf 10—12° abgekühlt und dann während $1^1/_2$ Stunden bei gleicher Temperatur mit 60 g feinst gepulvertem Kaliumdichromat in Portionen von je 1 g unter stetem Umschütteln versetzt. Man lässt nun über Nacht stehen und trägt dann erst weiter etwa 120 g Kaliumdichromat in derselben Art wie zuvor in die Lösung ein, bis die blauschwarze Farbe in Braun umgeschlagen

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

ist. Die Lösung wird hierauf 5mal mit je 1 Liter Aether im Scheidetrichter vorsichtig digeriert.

Ein starkes Schütteln ist dabei zu vermeiden, da die in der Flüssigkeit suspendierten festen Körper leicht zur Bildung einer Emulsion Veranlassung geben, aus welcher sich die Aetherschicht nur sehr unvollständig abscheiden lässt. Ist letzteres eingetreten, so setzt man dem Aether einige Kubikzentimeter Alkohol zu, wodurch die festen Partikelchen schneller zum Absitzen gelangen. Die ätherischen Auszüge hinterlassen nach dem Verdunsten des Aethers das Chinon als gelbbraun gefärbte Kristallmasse.

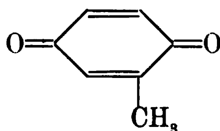
Die Ausbeute an rohem Chinon beträgt ca. 60 g.

Zur weiteren Reinigung bringt man das Chinon trocken in einen Kolben und leitet dann einen kräftigen Wasserdampfstrom darüber. Derselbe nimmt das Chinon sehr rasch mit; es scheidet sich im Kühler und in der Vorlage in hellgelben Kristallen wieder aus. Bei dieser Art der Destillation wird nur wenig Chinon verloren.

60 g Rohprodukt liefern etwa 51 g reines Präparat.

Eigenschaften: Goldgelbe Prismen vom Schmp. 116°, die sublimierbar sind und schon bei gewöhnlicher Temperatur sich verflüchtigen. Ziemlich schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether.

Toluchinon,



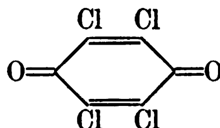
Nach H. Erdmann[1]) werden 40 g o-Toluidin in 1 Liter Wasser mit einer Mischung von 87 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 160 ccm Wasser gelöst. Die Lösung wird abgekühlt und im Porzellantopf gut umgerührt. Dann werden 40 g sehr fein gepulvertes Kaliumbichromat in sehr kleinen Portionen im Laufe von 1—2 Stunden eingetragen, wobei die Temperatur durch Einwerfen von Eisstücken unter 15° zu halten ist. Ist alles eingetragen, so rührt man noch 1 Stunde und lässt über Nacht stehen. Dann werden unter Umrühren weitere 66 g Dichromat eingetragen. Die erhaltene Flüssigkeitsmenge, die übrigens stets gut zugedeckt zu halten ist, wird wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Chlorkalzium getrocknet und der Aether abdestilliert. Es hinterbleiben 28 g dunkel gefärbtes, aber fast reines

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

Chinon, welches durch vorsichtige Sublimation gereinigt werden kann, doch ist das Sublimieren mit Verlust verknüpft infolge teilweiser Zersetzung.

Eigenschaften: Schöne goldgelbe, sehr flüchtige Blättchen vom Schmp. 67 °. Riecht durchdringend chlorartig.

Chloranil,



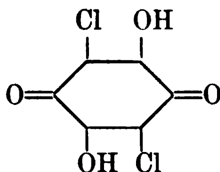
Tetrachlor-p-chinon.

Man übergiesst nach R. Kempf und H. Moehrke [1]) unter Kühlen 10 g Phenol mit einem Gemisch von 100 ccm konzentrierter Salpetersäure (65% NHO_3) und 300 ccm rauchender Salzsäure (37,2% HCl) und erhitzt das Ganze nach dem Aufhören der freiwillig einsetzenden heftigen Reaktion im offenen Rundkolben möglichst in direktem Sonnenlicht auf dem Wasserbade. Das zunächst sich abscheidende dunkle Oel und Harz verschwindet allmählich, und nach mehrstündigem Erhitzen beginnt die Ausscheidung des Chloranils. Nach etwa 24stündigem Erhitzen hat sich das zuerst noch harzige und rotgefärbte Chloranil in hell orangefarbenen, schweren Kristallblättern am Boden des Gefässes abgesetzt. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit filtriert man es ab, wäscht es mit Wasser und dann mit Alkohol so lange aus, als dieser noch rot gefärbt abläuft, und trocknet im Dampfschrank.

Ausbeute 6,6 g.

Eigenschaften: Hell orangefarbene (goldglänzende) Blättchen. Schmp. 285—286 ° (unkorr.).

Chloranilsäure,



3,6-Dichlor-2,5-Dioxychinon.

Zur Darstellung von Chloranilsäure befeuchtet man nach Gräbe [2]) 10 g Chloranil gut mit Alkohol und trägt es in eine auf 70—80 ° erwärmte Lösung von 9 g Natriumhydroxyd in 200—300 ccm Wasser ein. Die

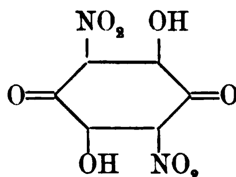
[1]) Ber. **47** (1914) 2620.
[2]) Ann. **263** (1891) 25.

Lösung überlässt man sich selbst und fügt nach 1—2 Stunden 20 g Kochsalz hinzu. Die nach einigen Stunden ausgeschiedenen Kristalle von chloranilsaurem Natrium wäscht man mit 10proz. Kochsalzlösung, bis das Filtrat fast farblos geworden ist.

Zur Darstellung der freien Chloranilsäure löst man das so erhaltene Natriumsalz in 100 Teilen siedenden Wassers und versetzt mit 10 Teilen Salzsäure. Beim Erkalten scheidet sich die Chloranilsäure vollständig in ganz reiner Form aus.

Eigenschaften: Hellrote glänzende Blättchen, die 2 Mol. Kristallwasser enthalten, welches bei 115° entweicht. Schmilzt in geschlossenem Röhrchen bei 283—284°; bei höherer Temperatur sublimiert ein Teil unzersetzt. 100 Teile Wasser lösen bei 13,5° 0,19 Teile, bei 99° 1,4 Teile wasserfreier Säure. Die Lösung ist violettrot; durch Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure wird die Chloranilsäure aus der Lösung gefällt.

Nitranilsäure,



Dinitrodioxychinon.

Nach einem Verfahren von Nietzki und Benckiser [1]), welches Henle [2]) etwas modifiziert hat, lässt sich Nitranilsäure in folgender Weise erhalten: In einem emaillierten Blechgefäss wird unter beständigem Rühren mit der Turbine 1 Teil Diazetylhydrochinon (s. dort) unter Einhaltung einer Temperatur von etwa + 10° in 6 Teile rauchende Salpetersäure vom spez. Gew. 1,48—1,50 eingetragen. Man kühlt das Gemisch dann auf etwa — 8° ab und fügt vorsichtig 6 Teile gleichfalls auf — 8° gekühlte konzentrierte Schwefelsäure zu. Der Nullpunkt darf weder während des Eintragens, noch später überstiegen werden. Man lässt alsdann das Produkt noch einige Stunden in der Kältemischung bei einer Temperatur von — 3—0° stehen, wobei es zu einem Kristallbrei erstarrt. Dann wird es vorsichtig auf 12—15 Teile zerkleinerten Eises gegossen. Die Nitranilsäure scheidet sich in Gestalt gelber Kristallnadeln fast völlig aus. Sie wird möglichst schnell auf Koliertuch abgesaugt.

Da die Lösung der freien Säure, namentlich bei höherer Temperatur, schnell Zersetzung erleidet, so ist beim letzten Teil der Operation schnelles Arbeiten Hauptbedingung; ausserdem ist es zweckmässig, das

[1]) Ber. **18** (1885) 499.
[2]) Ann. **350** (1906) 334.

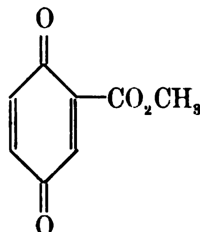
Abfiltrieren, wenn möglich, bei Winterkälte oder in einem recht kühlen Raum vorzunehmen.

Da das Kaliumsalz der Nitranilsäure beständig und schwer löslich ist, empfiehlt es sich, die Säure ungesäumt in dieses zu verwandeln. Man verrührt die Säure mit Eisstückchen zu einem Brei und versetzt mit Kalilauge. Nach 12stündigem Stehen wird das ausgeschiedene nitranilsaure Kali abfiltriert. Ausbeute 110—115% des verwendeten Diazetylhydrochinons. Das Salz lässt sich reinigen durch Umkristallisieren aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Kalilauge zur heissen Lösung.

Eigenschaften: Die freie Nitranilsäure kristallisiert in goldgelben Tafeln. Sie schmilzt bei 100° im Kristallwasser; wasserfrei erhitzt verpufft sie bei 170°, ohne vorher zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässerige Lösung zersetzt sich beim Stehen, wobei u. a. Blausäure und Oxalsäure gebildet werden.

Das Kaliumsalz, $C_6O_8N_2K_2$, bildet hellgelbe Nadeln mit blauem Oberflächenschimmer. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, reichlich in heissem.

Chinonkarbonsäuremethylester,



Man trägt zur Darstellung von Chinonkarbonsäureester nach Brunner[1]) in eine auf 40—50° erwärmte Lösung von 5 g Gentisinsäuremethylester in 50 ccm Benzol ein Gemenge von 5 g frisch entwässerter Pottasche und 15 g Silberoxyd auf einmal ein und schüttelt 5 Minuten lang das Gemisch unter oftmaligem Einstellen in Wasser von 50°. Nach dieser Zeit lässt man 5 Minuten lang stehen und filtriert dann die intensiv rötlichgelb gefärbte Benzollösung, schüttelt den Rückstand mit 30 ccm warmen Benzols durch und lässt die gesamte Benzollösung, um sie möglichst zu trocknen, mit Kaliumkarbonat 3 Stunden lang im Dunkeln stehen. Die vom Kaliumkarbonat abgegossene Flüssigkeit wird dann unter vermindertem Druck bei ca. 40° destilliert. Es bleibt ein rötlicher, zunächst flüchtiger Rückstand, der nach weiterem Evakuieren bei Zimmertemperatur, wobei die letzten Reste des Benzols sich ver-

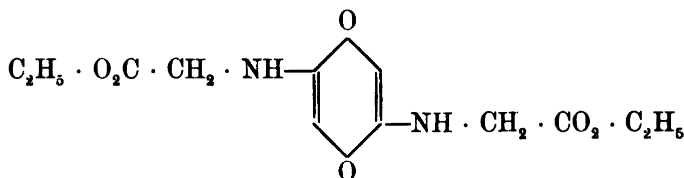
[1]) Monatsh. **34** (1913) 916.

flüchtigen, zu einer gelbroten Kristallmasse erstarrt, deren Menge durchschnittlich 4 g, d. i. 80% des verwendeten Esters, beträgt.

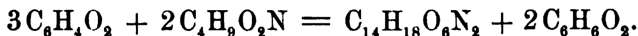
Das vollkommen erstarrte Produkt wird zur Reinigung in siedendem Schwefelkohlenstoff gelöst, die Lösung von einem zähflüssigen braunen Rückstand abgegossen und im Dunkeln bei 0° mehrere Stunden hindurch zur Kristallisation hingestellt. Es scheiden sich dann ca. 75% des Rohproduktes in Form gelbroter, wetzsteinförmig zugespitzter, flacher Kristalle ab, die nach dem Trocknen an der Luft anfänglich schwach nach Chinon riechen und bei 53,5—54° schmelzen.

Eigenschaften: Gelbrote, bei 53,5—54° schmelzende Kristalle. Reichlich löslich in Benzol, Chloroform, weniger in kaltem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff; schwer löslich in Petroläther. Beim Erwärmen mit Wasser zersetzt sich die Verbindung rasch unter Braunfärbung.

Chinondiglyzinodiäthylester,



Chinon addiert, ähnlich wie Anilin, 2 Mol. Glykokollester unter gleichzeitiger Bildung von Hydrochinon:



$$3\,C_6H_4O_2 + 2\,C_4H_9O_2N = C_{14}H_{18}O_6N_2 + 2\,C_6H_6O_2.$$

Zur Ausführung der Reaktion wird nach E. Fischer und Schrader[1]) folgendermassen verfahren:

Zu einer durch Kältemischung sorgfältig gekühlten Lösung von 10,3 g Glykokolläthylester ($^2/_{20}$ Mol.) in etwa 30 ccm Alkohol fügt man unter Umrühren und dauernder Kühlung in kleinen Portionen und im Laufe von etwa 20 Minuten eine Lösung von 16,2 g Benzochinon ($^3/_{20}$ Mol.) in 300 ccm warmem Alkohol, die auf Zimmertemperatur abgekühlt ist. Die Mischung färbt sich dabei tiefrot und scheidet sehr bald ein rotes Kristallpulver aus. Dies wird nach etwa einstündigem Stehen der Flüssigkeit in der Kältemischung abgesaugt und mit Alkohol und Aether gewaschen.

Ausbeute 8 g.

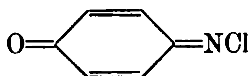
Eigenschaften: Die Verbindung kristallisiert aus heissem Chloroform bei langsamem Erkalten in schönen, roten, scheinbar

---

[1]) Ber. **43** (1910) 525.

quadratischen Platten, die bei raschem Erhitzen bei 210° (korr. 215°) zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit schmelzen. Dabei geht die dunkelrote Farbe bei etwa 160° in Hellrot über. So gut wie unlöslich in Wasser, Petroläther und Aether; sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. Mit kalter alkoholischer Kalilauge entsteht eine unbeständige, prächtig blauviolette Färbung.

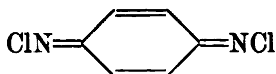
Chinonchlorimid,



Zur Darstellung von Chinonchlorimid löst man p-Amidophenol in verdünnter Salzsäure, setzt ziemlich viel überschüssige Salzsäure hinzu, kühlt die Lösung in einer Kältemischung und durch Einwerfen von Eisstücken und lässt soviel von einer Natriumhypochloritlösung zufliessen, bis der entstandene Niederschlag rein gelb erscheint. Man hat dabei Sorge zu tragen, dass die Flüssigkeit stets salzsauer bleibt. Der erhaltene Niederschlag ist nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen nahezu rein. Durch rasches Umkristallisieren aus Eisessig kann die Substanz noch gereinigt werden.

Eigenschaften: Goldgelbe chinonartig riechende Kristalle vom Schmp. 85°; bei höherer Temperatur verpufft die Substanz. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig. Die Lösung färbt die Haut stark braun.

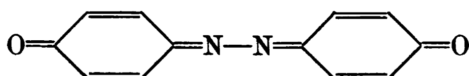
Chinondichlordiimid,



Man setzt unter guter Kühlung zu einer Lösung von p-Phenylendiamin in starkem Ueberschuss von verdünnter Salzsäure soviel Natriumhypochloritlösung, dass der entstehende Niederschlag fast weiss erscheint. Dann wäscht man mit viel kaltem Wasser aus und kristallisiert, wenn man das Produkt ganz rein erhalten will, aus Eisessig um.

Eigenschaften: Farblose Nadeln, die sich bei 124° unter Verpuffung zersetzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser; löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig. Die Lösungen färben die Haut intensiv braun.

p-Chinonazin,



Nach Willstätter und Benz[1]) wird zur Darstellung von Chinonazin folgendermassen verfahren:

Man schüttelt die Lösung von 5 g (kristallwasserhaltigem) Azophenol (s. dort) in 1 Liter trockenem Aether mit dem Doppelten der theoretisch erforderlichen Menge Silberoxyd (d. i. aus 15 g Silbernitrat) unter Zugabe von ca. 10 g geglühtem Natriumsulfat. Es ist dabei nicht notwendig, das Oxydationsmittel mit so umständlichen Vorsichtsmaßregeln zu präparieren wie für die Darstellung von o-Chinon; vielmehr genügt es, das frisch gefällte Silberoxyd nach gründlichem Waschen mit Wasser 6mal mit Alkohol und ebenso oft mit Aether zu dekantieren.

Die Reaktion beginnt schon nach wenigen Minuten. Die Flüssigkeit färbt sich grünlich, der Silberschlamm schwarz. Später nimmt die Lösung tief orangerote Farbe an. Der Prozess nimmt etwa 1 Stunde in Anspruch. Man erkennt das Ende der Reaktion daran, dass eine Probe der Flüssigkeit keine sofortige Fällung von orangerotem Azophenolblei mehr gibt, wenn man sie mit Wasser und ein wenig verdünntem Ammoniak durchschüttelt und einen Tropfen Bleiazetat zufügt.

Durch Eindampfen der ätherischen Lösung erhält man etwa 2 g annähernd reines Chinonazin. Das Uebrige enthält der Silberschlamm, und zwar nicht mechanisch beigemengt, sondern gebunden, vermutlich als Salz eines Chinhydrones. Die Gewinnung des Oxydationsproduktes wird vervollständigt durch 3maliges Auskochen des Schlammes mit Chloroform (je 15 Minuten lang mit 100 ccm). Aus der Chloroformlösung kristallisiert der Rest nach starkem Einengen direkt oder nach Vermischen mit Aether.

Die Ausbeute beläuft sich im ganzen auf 90% der Theorie.

Die Oxydation von wasserfreiem Azophenol verläuft viel langsamer. Erst nach 1 Stunde tritt die Grünfärbung der Lösung ein, und es dauert 4 Stunden, bis diese kein Azophenol mehr enthält.

Die Reinigung des Chinonazins geschieht durch Umkristallisieren aus siedendem Essigester, mit der Vorsicht, dass man die Substanz unter Zusatz von geglühtem Natriumsulfat in Lösung bringt. Sie ist in der Wärme leicht, kalt mässig löslich.

Eigenschaften: Chinonazin kristallisiert aus organischen Lösungsmitteln in zwei Modifikationen von verschiedenartigem Aussehen, nämlich in grossen, dunkelorangeroten Prismen oder Nadeln, welche ein

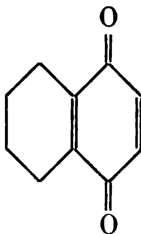
[1]) Ber. **39** (1906) 3482.

ziegelrotes Pulver geben, und in dunkelgelben, rhomboedrischen Blättchen und Täfelchen, deren Pulver tiefgelb ist. Die langen Nadeln entstehen gewöhnlich bei rascher Ausscheidung z. B. aus der konzentrierten Lösung in warmem Chloroform; die Täfelchen bilden sich häufiger beim langsamen Auskristallisieren.

Die Verbindung ist luftbeständig, geruchlos und nicht flüchtig. Sie schmilzt nicht beim Erhitzen, sondern verpufft bei 158° unter vorausgehender Dunkelfärbung. Sie ist reichlich löslich in heissem Alkohol, Azeton und Eisessig, wenig in den kalten Lösungsmitteln; in Benzol und Chloroform ist sie leicht, in Aether schwer, in Petroläther kaum löslich. Wasser löst nur in der Siedehitze ein wenig, und im allgemeinen ist die Verbindung in Berührung mit Wasser recht leicht zersetzlich. Schon die Lösung in wasserhaltigem Alkohol trübt sich beim Erhitzen und scheidet dann braune Schmieren ab. Alkalien verwandeln in amorphe schwarzgrüne Massen.

Die Lösungen der Verbindung färben die Haut grünlich-schwarz.

α-Naphthochinon,



1,4-Naphthochinon.

Für die Darstellung von α-Naphthochinon empfiehlt Russig[1]) das folgende Verfahren als das geeignetste:

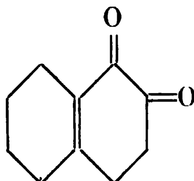
Je 20 g salzsaures 1-Amido-4-naphthol werden in einem Gemisch von 600 ccm Wasser mit 35 ccm Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) heiss gelöst und in eine kalte Lösung von 32 g Natriumbichromat in wenig Wasser rasch eingegossen. Das Chinon scheidet sich sofort als hellgelber, aus feinen Nädelchen bestehender Kristallbrei aus. Es wird nach dem Erkalten abgesaugt und ist nach dem Auswaschen und Trocknen sofort rein.

Ausbeute 14 g.

Eigenschaften: Gelbe, wie Chinon riechende Nadeln vom Schmp. 125°. Wenig löslich in Ligroin, etwas in Wasser, leicht in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

[1]) J. prakt. Chem. (2) **62** (1900) 31.

β-Naphthochinon,



1,2-Naphthochinon.

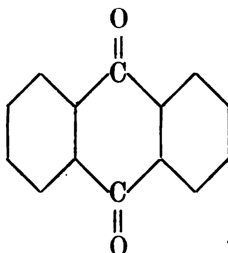
Für die Darstellung von β-Naphthochinon empfiehlt Russig [1]) folgendes Verfahren:

Man löst 50 g salzsaures 1-Amido-2-naphthol in 2 Liter Wasser unter Zusatz von 60 g konzentrierter Schwefelsäure. Die erhaltene Lösung wird filtriert und in der Kälte mit einer filtrierten Lösung von 85 g Natriumbichromat in 250 ccm Wasser versetzt. Das sofort ausfallende bräunlichgelbe β-Naphthochinon wird rasch abfiltriert und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Es ist ohne weitere Behandlung rein.

Ausbeute ca. 80%.

Eigenschaften: Kleine rote Nadeln (aus Aether) oder hellorangefarbene Blättchen (aus Benzol), die bei 115—120° sich unter Schwärzung zersetzen. Im Gegensatz zur α-Verbindung ist das β-Naphthochinon geruchlos und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Schwer löslich in Ligroin, leicht in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Nicht ganz unlöslich in Wasser.

Anthrachinon,

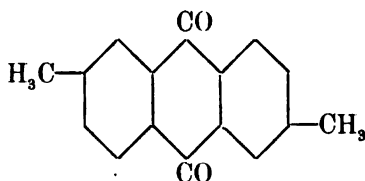


Man löst nach Gräbe und Liebermann [2]) Anthrazen in heissem Eisessig und lässt allmählich etwas mehr als die berechnete Menge Chromsäure, ebenfalls gelöst in Eisessig, hinzutropfen. Es scheiden sich hierbei Nadeln von Anthrachinon aus. Wenn die Oxydation beendigt ist, fällt man durch Zusatz von Wasser das Reaktionsprodukt aus. Man saugt ab, wäscht gut mit Wasser aus, trocknet und reinigt das Rohprodukt durch Destillation oder Sublimation.

[1]) J. prakt. Chem. (2) **62** (1900) 56.
[2]) Ann. Suppl. **7** (1870) 284.

Eigenschaften: Gelbe Nadeln vom Schmp. 273°. Sdp. 379 bis 381° (korr.). Sehr wenig löslich in Alkohol und Aether, etwas reichlicher in heissem Benzol.

2,6-Dimethylanthrachinon,



Zur Darstellung von 2,6-Dimethylanthrachinon verfährt man nach Chr. Seer[1]) in folgender Weise: 30 g m-Toluylsäurechlorid werden mit 120 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid in einem mit Chlorkalziumrohr verschlossenen Kolben in ein auf 80° vorgewärmtes Oelbad gebracht. Hierauf wird die Temperatur des Bades im Verlauf von 2 Stunden auf 130° gesteigert und dann noch 16 Stunden auf 130—140° gehalten. Die Reaktion gibt sich durch lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung zu erkennen. Das Aluminiumchlorid löst sich anfangs zum grössten Teil auf, später wird die Substanz zähflüssig, um zum Schluss in eine halbfeste Schmiere überzugehen, die beim Erkalten völlig zu einem steinharten Kuchen erstarrt. Dieser wird durch allmähliches Zugeben von Wasser zersetzt, wobei unter lebhafter Wärmeentwicklung ein Teil der zurückgebildeten Toluylsäure durch Wasserdämpfe fortgetragen wird. Zum Schlusse, wenn die Zersetzung träge verläuft, wird auf dem Wasserbade erhitzt, bis die letzten harten Brocken vollständig zerfallen sind. Hierauf wird filtriert, gut ausgewaschen und der Rückstand zur Entfernung eines in ziemlich erheblicher Menge entstandenen Nebenproduktes mehrmals mit warmer verdünnter Natronlauge ausgezogen. Der violette, in Natronlauge unlösliche Teil wird im Vakuum aus einer weithalsigen Retorte destilliert, wobei das Dimethylanthrachinon übergeht.

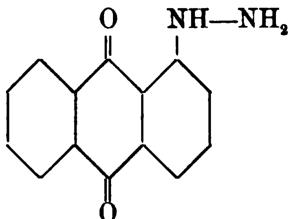
Ausbeute 44—46% der Theorie.

Bei der Darstellung kleinerer Mengen empfiehlt es sich, das Rohprodukt im Vakuum zu sublimieren, wodurch man das Dimethylanthrachinon in schönen gelben Nadeln erhält, während das Destillationsprodukt durch Verunreinigung dunkel gefärbt ist. Die Substanz lässt sich aus Eisessig umkristallisieren.

Eigenschaften: Gelbe Nadeln vom Schmp. 224—230°. Die Substanz ist schwer löslich in Eisessig und Alkohol, ziemlich leicht löslich in Nitrobenzol. Sie löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit hellroter Farbe.

[1]) Monatsh. **32** (1911) 154.

Anthrachinonyl-1-hydrazin,



Anthrachinonyl-1-hydrazin kann durch Diazotieren von 1-Amino-anthrachinon, Ueberführen des Diazoniumsulfats in anthrachinonyl-1-diazosulfonsaures Kalium und Behandeln des letzteren mit salzsaurer Zinnchlorürlösung erhalten werden. Nach Möhlau[1]) verfährt man in folgender Weise:

In die Lösung von 22,3 g 1-Aminoanthrachinon (1 Mol.) in 120 ccm konzentrierter Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) werden 110 g zerkleinertes Eis gegeben, wobei kräftig gerührt und von aussen gekühlt wird, damit das Verdünnen rasch erfolgen kann. Dabei bildet sich ein Brei des Sulfats. In die Suspension lässt man bei + 10° eine konzentrierte wässerige Lösung von 8 g Natriumnitrit (5proz.) langsam zufliessen (Ende des Tropftrichters in der Flüssigkeit). Die Diazotierung ist beendet, wenn beim Verdünnen einer Probe mit Wasser nicht rote Flocken von Aminoanthrachinon, sondern gelbe des Diazoniumsulfats ausfallen. Man giesst dann in die braune Lösung noch soviel Wasser, dass die Ausscheidung des Diazoniumsulfats eben beginnt. Nach $^1/_2$ Stunde haben sich gelbliche Kristalle in reichlicher Menge ausgeschieden. Sie werden scharf abgesaugt und in ca. 2 Liter Wasser gelöst.

Zu der erhaltenen Lösung lässt man so lange konzentrierte Pottaschelösung zufliessen, bis sich blaues Lackmuspapier nicht mehr rötet. Die neutrale gelbe Lösung wird in eine solche von 22 g Kaliumsulfit, der etwas Pottasche zugegeben ist, langsam eingerührt. Das Diazosulfonat scheidet sich in gelben Kriställchen aus, die abfiltriert und aus heissem Wasser umkristallisiert werden. Dabei ist Vorsicht geboten, weil die Verbindung bei längerem Kochen Zersetzung erleidet. Zweckmässig wird die Temperatur nur bis 80° gesteigert. Beim langsamen Erkalten scheiden sich rotgelbe, tafelförmige, wasserhaltige Kristalle des Kaliumsalzes $C_{14}H_7O_2 \cdot N : N \cdot SO_3K$ aus. Sie zerfallen im Exsikkator, schneller bei 100°, zu einem gelben Pulver.

Ausbeute 29 g (82% der Theorie.)

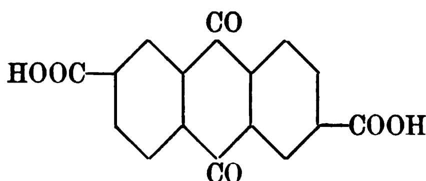
Das so erhaltene Anthrachinon-1-diazosulfonat wird bei 70° in 2 Liter Wasser gelöst. Bei dieser Temperatur wird unter lebhaftem

[1]) Ber. **45** (1912) 2233.

Rühren die Lösung von 30 g Zinnchlorür in 80 ccm konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1,19) zugegeben. Sofort tritt eine blutrote Färbung auf, und nach einiger Zeit scheiden sich rote Flocken von anthrachinonyl-1-hydrazinsulfonsaurem Salz ab. Die Wärmequelle wird entfernt und das Rühren noch $^1/_2$ Stunde fortgesetzt. Nun wird die Reaktionsmasse mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure vermischt und erhitzt. Bei 90° beginnt die Abspaltung der Sulfogruppe und die rote Farbe geht in Gelb über. Bei Siedehitze ist die Reaktion beendet. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene salzsaure Hydrazin wird abgenutscht und mit Salzsäure und Wasser gewaschen. Das mit Wasser angerührte Chlorhydrat wird nun mit Soda oder Natriumazetat zerlegt. Ausbeute 22 g Rohbase. Die Reinigung geschieht durch Umkristallisieren des Rohproduktes aus Xylol.

Eigenschaften: Dunkelbraune, bronzeglänzende, längliche Blättchen (aus Benzol), die bei 210° unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Pyridin, Xylol, Toluol mit tiefroter Farbe, schwer löslich in Alkohol. Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Wärme.

Anthrachinon-2,6-dikarbonsäure,



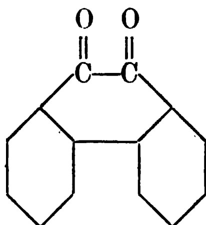
Nach Chr. Seer und A. Stanka[1]) werden 2 g 2,6-Dimethylanthrachinon in 100 ccm Eisessig gelöst. Nach Zusatz von Chromsäure im Ueberschuss wird die Lösung ca. 60 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wird die ausgeschiedene Karbonsäure abfiltriert und zur Entfernung von anhaftenden Chromverbindungen mit angesäuertem Wasser ausgekocht. Hierauf wird die Säure in Ammoniak gelöst, die Lösung filtriert und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Da die so erhaltene rohe Dikarbonsäure sich nicht aus organischen Lösungsmitteln umkristallisieren lässt, empfiehlt es sich, sie über das Kalziumsalz zu reinigen. Man versetzt die neutrale Lösung des Ammonsalzes mit einer Kalziumchloridlösung, wobei das Kalziumsalz in nadelförmigen mikroskopischen Kriställchen ausfällt. Dieses Salz wird aus Wasser umkristallisiert und dann durch Salzsäure zersetzt.

Eigenschaften: Weisses Pulver, welches erst oberhalb 400° schmilzt. Ausserordentlich schwer löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

---

[1]) Monatsh. 32 (1911) 163.

Phenanthrenchinon,

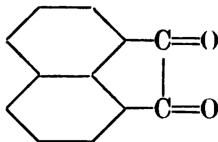


Nach Gräbe [1]) löst man Phenanthren in 4—5 Teilen Eisessig unter Erwärmen und fügt dazu nach und nach eine Lösung von 2,2 Teilen Chromsäure in 5—6 Teilen heissem Eisessig. Dabei tritt Temperaturerhöhung ein; bei nicht zu raschem Vermischen lässt sich die Flüssigkeit auf einer den Siedepunkt eben erreichenden Temperatur erhalten. Um die Reaktion zu vollenden, wird noch kurze Zeit am Rückflusskühler gekocht und dann der grösste Teil des Eisessigs abdestilliert. Den Rückstand versetzt man mit Wasser; es scheidet sich eine rötlichgelbe Kristallmasse aus, die mit heissem Wasser ausgewaschen wird. Sie besteht, wenn die Operation richtig verlaufen ist, ganz überwiegend aus Phenanthrenchinon und enthält nur wenig unveränderten Kohlenwasserstoff.

Man kann die Verbindung durch Umkristallisieren aus Eisessig leicht rein erhalten. Bequemer ist es, das Produkt über seine Bisulfitverbindung vom Phenanthren zu trennen. Man erwärmt zu diesem Zweck mit einer Lösung von Natriumbisulfit, filtriert und setzt zum Filtrat Schwefelsäure oder Salzsäure. Man erhält dann eine aus feinen gelben Nadeln bestehende Fällung von Phenanthrenchinon, die durch einmaliges Umkristallisieren aus Alkohol, Benzol oder Eisessig ein vollkommen reines Präparat liefert.

Eigenschaften: Gelbe Nadeln vom Schmp. 205°. Destilliert unzersetzt oberhalb 360°. Kaum löslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heissem; wenig löslich in Alkohol und Aether, leicht in heissem Eisessig.

Azenaphthenchinon,



Um bei der Oxydation von Azenaphthen eine befriedigende Ausbeute an Azenaphthenchinon zu erhalten, ist es nötig, ganz bestimmte

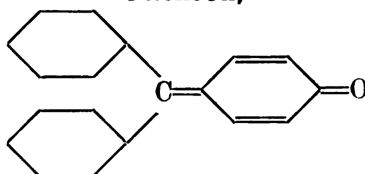
[1]) Ann. **167** (1873) 140.

Arbeitsbedingungen einzuhalten, die von Gräbe und Gfeller [1]) ausgearbeitet wurden.

50 g Azenaphthen werden unter einem Abzuge mit 350 ccm Eisessig in einer Porzellanschale von 4 Liter Inhalt auf 95° erwärmt und nach Wegnahme der Flamme auf einmal mit 220 g fein gepulvertem Natriumdichromat versetzt. Man rührt die Mischung mit einem Glasstabe gut um; es tritt nach wenigen Augenblicken eine sehr heftige Reaktion ein: der Eisessig erwärmt sich bis zum lebhaften Sieden unter starkem Schäumen. Die Oxydation vollendet sich ohne äussere Wärmezufuhr in wenigen Minuten. Der in der Schale verbliebene dicke grüne Brei wird mit $1^1/_4$ Liter heissem Wasser digeriert, um die Chromsalze zu lösen, und auf der Nutsche abgesaugt. Nach dem Auswaschen hinterbleibt ein rotgefärbter Kristallkuchen, den man auf dem Wasserbade 1 Stunde lang mit 350 ccm 10proz. Sodalösung digeriert und nochmals auf dem Saugfilter sammelt. Das alkalische Filtrat kann zur Darstellung von Naphthalsäure dienen. Das auf dem Filter hinterbliebene rohe Chinon wird in einem Kolben mit 200 ccm käuflicher Natriumbisulfitlösung (von 40% $NaHSO_3$) unter gutem Durchschütteln kurze Zeit erwärmt, mit 400 ccm heissem Wasser verdünnt, noch einige Zeit bis zum Sieden erwärmt und heiss filtriert, worauf man den Rückstand nochmals in der gleichen Weise mit etwa 120 ccm Natriumbisulfit behandelt. Die Filtrate werden zum Sieden erhitzt, heiss mit einer Mischung von 120 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 120 ccm Wasser versetzt und so lange gekocht, als noch schweflige Säure entweicht. Das in Form feiner gelber Nadeln ausgeschiedene Azenaphthenchinon ist sofort rein. Man sammelt es auf dem Saugfilter, wäscht mit heissem Wasser, dann mit kaltem Alkohol aus und trocknet auf dem Wasserbade.

Eigenschaften: Gelbe Nadeln vom Schmp. 261°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und Eisessig.

Fuchson,



Diphenylchinonmethan.

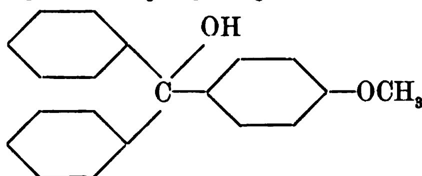
Man erhitzt nach Bistrzycki und Herbst [2]) reines Methoxytriphenylchlormethan im Salzsäurebade auf 180—200° (Badtemperatur), wobei Ströme von Methylchlorid entweichen. Die Reaktion ist bei An-

[1]) Ann. **276** (1893) 3.
[2]) Ber. **36** (1903) 2335.

wendung von 5 g des Ausgangsmaterials in etwa 1 Stunde beendet. Der Rückstand kristallisiert aus heissem Benzol bei Zusatz von wenig Ligroin in bräunlich gelben, schön ausgebildeten, zu Büscheln vereinigten Täfelchen.

Eigenschaften: Intensiv gelbe Täfelchen vom Schmp. 167 bis 168°. Leicht löslich in Eisessig, Chloroform, Azeton und Benzol, sehr wenig löslich in Aether und Ligroin.

p-Methoxytriphenylkarbinol,

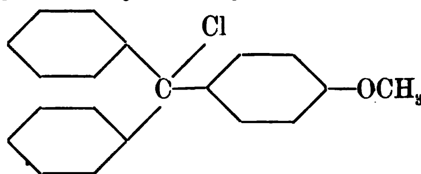


p-Anisyldiphenylkarbinol.

Zur Darstellung der Verbindung lässt man nach Baeyer und Villiger[1]) die Grignardsche Magnesiumverbindung von Brombenzol in absolutem Aether auf p-Anissäuremethylester einwirken. Nach dem Zersetzen mit Eiswasser und verdünnter Schwefelsäure wird die ätherische Schicht abgehoben, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedunstet. Der Rückstand wird aus hochsiedendem Ligroin umkristallisiert.

Eigenschaften: Farblose Prismen vom Schmp. 84°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin. Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiver Orangefärbung.

p-Methoxytriphenylchlormethan,



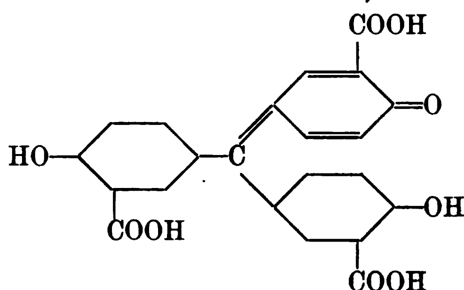
p-Anisyldiphenylchlormethan.

Man leitet nach Bistrzycki und Herbst[2]) trockenen Chlorwasserstoff in eine ätherische Lösung von p-Anisylphenylkarbinol. Es scheidet sich dann das Chlormethan bald fast quantitativ kristallinisch aus. Wird das schwach gelbe Rohprodukt in heissem absoluten Aether, in dem es schwer löslich ist, gelöst, so kristallisiert es bei teilweisem Verdunsten des Lösungsmittels farblos und rein aus.

Eigenschaften: Weisse, blätterige Kristalle, die bei 122 bis 123° schmelzen. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Azeton, schwer in heissem Ligroin.

[1]) Ber. **35** (1902) 3027.
[2]) Ber. **36** (1903) 2335.

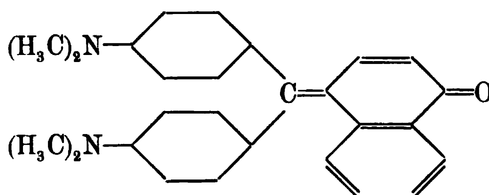
Aurintrikarbonsäure,



Man verreibt nach Caro[1]) in einer geräumigen Reibschale 50 g Natriumnitrit mit 360 ccm konzentrierter Schwefelsäure und trägt unter fortwährendem Umrühren mit dem Pistill eine innige Mischung von 100 g Dioxydiphenylmethandikarbonsäure mit 50 g Salizylsäure ein. Die dicke, metallisch glänzende Reaktionsmasse wird in kaltes Wasser eingegossen, abgesaugt, wiederholt mit Wasser ausgekocht, in Alkali gelöst und mit Salzsäure gefällt. Das gefällte Produkt wird abermals in Alkali gelöst, die Lösung mit Natriumbisulfit bis zur Entfärbung versetzt und mit Salzsäure neutralisiert. Dabei fällt bei teilweisem Neutralisieren zuerst die Schwefligsäureverbindung der Aurintrikarbonsäure in Form eines hellen, amorphen Pulvers aus, während Harze in Lösung bleiben. Man saugt diese Verbindung ab und erwärmt sie auf 100°, wobei die schweflige Säure entweicht und die Aurintrikarbonsäure als Pulver hinterbleibt. Zur völligen Reinigung kristallisiert man aus 50proz. Alkohol um.

Eigenschaften: Rotes, metallisch glänzendes Pulver, welches sich in Natronlauge mit karminroter Farbe löst und aus dieser Lösung durch Mineralsäure, nicht aber durch Essigsäure gefällt wird.

α-Naphtholblau,



Tetramethyldiaminonaphthofuchson.

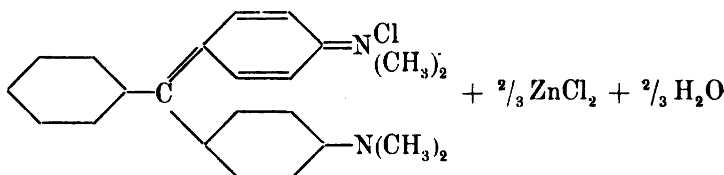
Nach Nölting und Saas[2]) werden 27 g Michlersches Keton, 16 g α-Naphthol und 50 ccm Benzol auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt und mit 25 g Phosphoroxychlorid tropfenweise versetzt;

[1]) Ber. **25** (1892) 941.
[2]) Ber. **46** (1913) 961.

dieses Gemisch wird 11—12 Stunden lang erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Benzol abgegossen, die tiefblaue Schmelze in verdünnter Säure gelöst, und diese Lösung in heisse 20proz. Natronlauge gegossen. Die so gefällte Base ballt sich zu kompakten Klumpen zusammen, welche nach dem Erkalten leicht gepulvert werden können. Die Substanz wird auf Tontellern getrocknet, dann mit Salzsäure gekocht und nach dem Erkalten filtriert. Die verunreinigenden Phosphorsäureester bleiben grösstenteils in der alkalischen Lösung. Man wiederholt die Alkalifällung, trocknet die so erhaltene Base scharf und extrahiert in einem Soxhletapparat mit Benzol. Aus den Benzolextrakten kristallisiert dann die Base in dunkel gefärbten Prismen mit grünem Metallglanz.

Eigenschaften: Dunkle Prismen mit grünem Metallglanz vom Schmp. 266—270°. Die Verbindung ist löslich in Aether, Benzol, Xylol mit rein roter Farbe. In Salzsäure löst sie sich mit blauer Farbe, die durch Zusatz von überschüssiger konzentrierter Säure in Rot übergeht. Das Chlorhydrat kristallisiert in grünen, in Wasser schwer löslichen Nadeln.

Malachitgrün,



Bittermandelölgrün.

Gattermann[1]) gibt folgende Ausführungsform einer von O. Fischer[2]) stammenden Methode an:

a) Darstellung der Leukobase. Eine Mischung von 50 g Dimethylanilin und 20 g Benzaldehyd (beide frisch destilliert) wird unter Zusatz von 20 g Chlorzink, welches man zuvor in einer Porzellanschale geschmolzen und nach dem Erkalten gepulvert hat, 4 Stunden lang unter öfterem Umrühren in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade erhitzt. Die zähflüssige Masse, welche man nicht direkt aus der Schale giessen kann, wird durch Uebergiessen mit heissem Wasser unter gleichzeitigem Erwärmen auf dem Wasserbade verflüssigt und heiss in einen Kolben von $^1/_2$ Liter Inhalt gegossen, worauf man durch sie so lange Wasserdampf leitet, bis keine Oeltropfen mehr übergehen. Man erhält so die nichtflüchtige Leukobase des Farbstoffs in Form einer zähen Masse, welche

[1]) Die Praxis des org. Chemikers. Leipzig. Verlag von Veit & Co.
[2]) Ann. **206** (1881) 83, 122, 129.

meistens an den Wandungen des Destillierkolbens festhaftet. Nachdem die Flüssigkeit erkaltet ist, giesst man das Wasser ab, wäscht die Base mehrmals mit Wasser nach und löst sie im Kolben selbst unter Erwärmen auf dem Wasserbade in Alkohol auf. Nach dem Filtrieren lässt man die Lösung über Nacht an einem kühlen Orte stehen, wobei die Base sich in farblosen Kristallen abscheidet, welche abfiltriert, mit Alkohol nachgewaschen und an der Luft auf einer mehrfachen Lage von Filtrierpapier getrocknet werden.

Durch Einengen der Mutterlauge lässt sich noch eine zweite Kristallisation gewinnen. Sollte sich die Base nicht kristallisieren, sondern ölig abscheiden, was häufig schon nach kurzem Stehen der filtrierten Lösung eintritt, so rührt dies daher, dass man zu wenig Alkohol verwandt hat. Man fügt in diesem Falle zu der Lösung noch etwas Alkohol und erhitzt, bis das Oel gelöst ist.

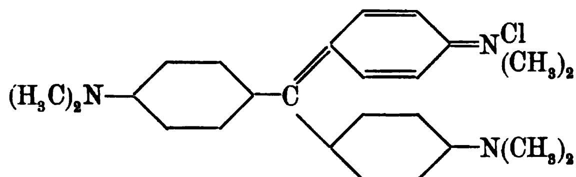
b) Oxydation der Leukobase. 10 Gewichtsteile der vollkommen getrockneten Leukobase werden unter Erwärmen in soviel verdünnter Salzsäure, als 2,7 Gewichtsteilen wasserfreiem Chlorwasserstoff entspricht, gelöst. Man verdünnt zu diesem Zweck reine konzentrierte Salszäure mit ihrem doppelten Volumen Wasser und ermittelt aus dem spez. Gew. den Gehalt der so erhaltenen verdünnten Säure. Die farblose Lösung der Leukobase verdünnt man in einem geräumigen Kolben mit 800 Gewichtsteilen Wasser, versetzt mit 10 Gewichtsteilen 40proz. Essigsäure (spez. Gew. 1,0523), kühlt durch Hineinwerfen von Eisstückchen gut ab und trägt im Laufe von 5 Minuten unter häufigem Umschütteln soviel frisch dargestellte Bleisuperoxydpaste ein, als 7,5 Gewichtsteilen reinem Bleidioxyd entspricht. Das Superoxyd wägt man in einem Becherglas ab und versetzt es mit soviel Wasser, dass beim Umrühren mit einem Glasstab ein ganz dünner Brei entsteht. Die nach dem ersten Ausleeren im Becherglas zurückbleibenden Reste spült man mit Wasser nach.

Nachdem man das Reaktionsgemisch nach Beendigung des Zusatzes von Bleidioxyd unter öfterem Umschütteln noch 5 Minuten hat stehen lassen. fügt man zu ihm eine Lösung von 10 Teilen Glaubersalz in 50 Teilen Wasser und filtriert von dem abgeschiedenen Bleisulfat und Chlorblei durch ein Faltenfilter ab. Das Filtrat wird dann mit einer filtrierten Lösung von 8 Gewichtsteilen Zinkchlorid in möglichst wenig Wasser versetzt, worauf man so lange gesättigte Kochsalzlösung hinzufügt, bis aller Farbstoff ausgefällt ist. Man erkennt dies leicht daran, dass man einen Tropfen der Lösung mit Hilfe eines Glasstabes auf ein Stückchen Filtrierpapier bringt, wobei der blaugrüne Niederschlag von einem nur noch schwach hellgrün gefärbten Hofe umgeben sein darf. Der abgeschiedene Farbstoff wird abgesaugt, mit wenig gesättigter Kochsalz-

lösung ausgewaschen und auf einen Tonteller abgepresst. Um ihn weiter zu reinigen, kann man ihn nochmals in Wasser lösen und aus der filtrierten Lösung nach dem Erkalten wieder mit Kochsalz fällen.

Eigenschaften: Kantharidenglänzende Prismen. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. Schmilzt gegen 130° unter Zersetzung.

Kristallviolett,



Hexamethylparafuchsin.

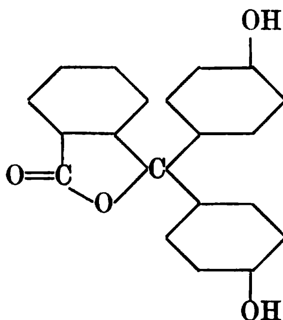
Gattermann[1]) gibt folgende Vorschrift für die Darstellung des Farbstoffes in kleinem Maßstabe:

Eine Mischung von 25 g Dimethylanilin, 10 g Michlerschem Keton und 10 g Phosphoroxychlorid wird in einem offenen, trockenen Kolben 5 Stunden lang auf einem lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt. Die blau gefärbte Schmelze wird dann in Wasser gegossen, mit Natronlauge alkalisch gemacht und so lange mit Wasserdampf behandelt, bis mit den Wasserdämpfen keine Oeltropfen von unverändertem Dimethylanilin mehr übergehen. Nach dem Erkalten filtriert man die im Destillierkolben zurückgebliebene erstarrte Farbbase von der alkalischen Flüssigkeit ab, wäscht mit Wasser nach und kocht mit einer Mischung von 1 Liter Wasser und 5 g konzentrierter Salzsäure auf. Die blaue Lösung filtriert man heiss von der ungelöst gebliebenen Farbbase ab und kocht letztere mit neuen Mengen verdünnter Salzsäure noch so oft aus, bis sie fast vollständig in Lösung gegangen ist. Die Farbstofflösungen versetzt man nach dem Erkalten unter Umrühren so lange mit fein gepulvertem Kochsalz, bis der Farbstoff ausgefällt ist. Man filtriert ihn dann an der Saugpumpe ab, presst ihn auf einem Tonteller ab und kristallisiert ihn aus wenig Wasser um. Beim Erkalten scheidet sich das Kristallviolett in derben, grünschillernden Kristallen ab, welche man abfiltriert und auf Filtrierpapier an der Luft trocknet.

---

[1]) Die Praxis des org. Chemikers. Leipzig. Verlag von Veit & Co.

Phenolphthalein,



Für die Darstellung von Phenolphthalein gibt Baeyer [1]) folgende Vorschrift: Zu einer heiss bereiteten und auf 115° abgekühlten Lösung von 250 g Phthalsäureanhydrid in 200 g konzentrierter Schwefelsäure setzt man 500 g geschmolzenes Phenol und erwärmt 10—12 Stunden auf 115—120° mit der Vorsicht, dass das Thermometer auch nicht vorübergehend über 120° steigt. Die noch heisse Schmelze wird darauf in kochendes Wasser gegossen und unter öfterem Erneuern des Wassers so lange ausgekocht, bis der Geruch nach Phenol verschwunden ist. Der nach dem Auskochen erhaltene gelbe körnige Rückstand wird mit warmer sehr verdünnter Natronlauge ausgezogen, welche das Phthalein mit tief violetter Farbe löst, während die als Nebenprodukt gebildeten Phthaleinanhydride zurückbleiben. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit filtriert, mit Essigsäure gefällt, mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Die ganze Menge des in der Flüssigkeit enthaltenen Phthaleins setzt sich dabei als sandiges gelblichweisses Pulver ab, welches bereits ziemlich rein ist.

Zur vollständigen Reinigung werden 10 Teile des Rohproduktes mit 60 Teilen absolutem Alkohol und 5 Teilen trockener Tierkohle $1^1/_2$ Stunden am Rückflusskühler gekocht; die Masse wird dann heiss durch ein Faltenfilter filtriert, die Tierkohle noch mit 20 Teilen siedendem Alkohol nachgewaschen und das Filtrat durch Abdestillieren auf $^2/_3$ des Volumens eingeengt. Auf Zusatz von Wasser wird diese alkoholische Lösung milchig getrübt und setzt nach einigem Stehen mit Harztröpfchen verunreinigte Phthaleinkristalle ab. Um dieses Harz zu entfernen, verfährt man zweckmässig so, dass man die alkoholische Lösung in Portionen von etwa 40 g mit 320 g kaltem Wasser vermischt, einmal kräftig durchschüttelt, einige Sekunden stehen lässt und dann schnell von einigen ausgeschiedenen Harztropfen durch Kolieren trennt. Die durchgegossene Flüssigkeit wird in einem Kolben im Wasserbade schnell

[1]) Ann. **202** (1880) 69.

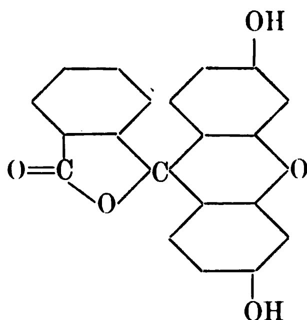
erhitzt, wobei die milchige Trübung unter Abscheidung eines weissen Kristallpulvers verschwindet.

Die Menge der abgeschiedenen Kristalle nimmt durch Verdampfen des Alkohols etwas zu. Man tut indessen gut, den Alkohol nicht ganz abzudestillieren, weil dadurch das zuerst abgeschiedene ganz reine Produkt wieder verunreinigt wird. Es empfiehlt sich daher, den offenen Kolben mit der alkoholischwässerigen Flüssigkeit 1—1$^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade zu erwärmen, dann die Flüssigkeit von den abgeschiedenen Kristallen abzugiessen und für sich noch so lange auf dem Wasserbade zu erhitzen, bis die Abscheidung von Kristallen aufhört.

Ausbeute an reinem Phenolphthalein ca. 75% des angewandten Phthalsäureanhydrides.

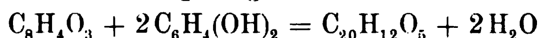
Eigenschaften: Farblose Kristalle vom Schmp. 250—253°. Wenig löslich in heissem Wasser, leicht in heissem Alkohol, schwer in Aether. Löst sich in Alkalihydroxyden und -karbonaten, nicht aber in Bikarbonatlösungen, mit roter Farbe.

Fluoreszein,



Baeyer[1]) gibt folgende Vorschrift:

Man erhitzt ein Gemenge von 5 Teilen Phthalsäureanhydrid und 7 Teilen Resorzin im Oelbade auf 195—200°. Nach einiger Zeit fängt die Masse an, durch Entweichen von Wasserdämpfen aufzuschäumen, und schliesslich wird sie fest, was bei kleineren Mengen nach 2—3, bei grösseren nach 6—8 Stunden eintritt. Wenn das angewendete Resorzin rein ist, findet die Reaktion ganz glatt nach der Gleichung



$$C_8H_4O_3 + 2\,C_6H_4(OH)_2 = C_{20}H_{12}O_5 + 2\,H_2O$$

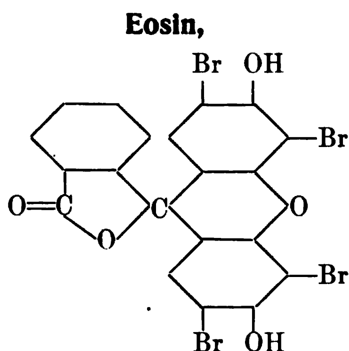
statt, und es können beliebig grosse Mengen in Arbeit genommen werden, während unreines Resorzin oft grosse Mengen harziger Nebenprodukte liefert. Die Reaktion ist beendet, wenn die Masse trocken geworden ist; man zerkleinert sie dann und kocht sie mit Wasser aus.

[1]) Ann. **183** (1876) 3.

Das so gewonnene rohe Präparat wird nun mit Alkohol gewaschen, welcher harzige Nebenprodukte, aber auch einen Teil des Fluoreszeins auflöst, während der grösste Teil des letzteren als rotes Pulver zurückbleibt. Zum Umkristallisieren löst man es in verdünnter Natronlauge, fällt mit verdünnter Schwefelsäure und extrahiert mit Aether, welcher das hydratische Fluoreszein mit grösster Leichtigkeit aufnimmt. Die ätherische Lösung wird mit etwas absolutem Alkohol versetzt und der Aether abdestilliert, worauf sich das Fluoreszein in dunkelroten Kristallkörnern und Krusten abscheidet..

Eigenschaften: Dunkelrote kristallinische Masse, welche, ohne zu schmelzen, sich oberhalb 290° zersetzt. Wenig löslich in heissem Wasser, in frisch gefälltem Zustand leicht in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung ist gelb und besitzt grüne Fluoreszenz.

Eosin,



Tetrabromfluoreszein.

Die Bromierung von Fluoreszein kann nach Baeyer[1]) in Alkohol oder in Eisessig vorgenommen werden. Bei Anwendung des letzteren verfährt man so, dass man 1 Mol. Fluoreszein mit der vierfachen Menge Eisessig mischt und die berechnete Menge einer 20proz. Lösung von Brom in Eisessig hinzufügt. Nach einigem Stehen kristallisiert das Tetrabromfluoreszein in gelbroten Kristallen heraus.

Wählt man Alkohol als Lösungsmittel, so trägt man die berechnete Menge Brom unter Vermeidung zu starker Erhitzung in das Gemenge von Alkohol und Fluoreszein ein. Verfährt man dabei zu langsam, so kristallisiert Dibromfluoreszein aus und entzieht sich der weiteren Einwirkung des Broms.

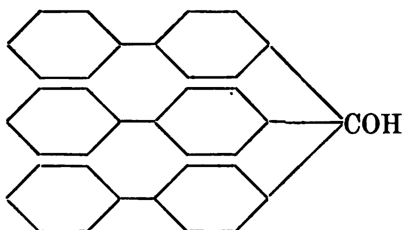
Gereinigt wird das Eosin am besten über sein Kaliumsalz. Aus der wässerigen Lösung des umkristallisierten Salzes fällen Mineralsäuren das reine Eosin als rotgelben amorphen Niederschlag; dieser wird getrocknet, zerrieben und durch längeres Kochen mit der 60fachen Menge

[1]) Ann. **183** (1876) 39.

absoluten Alkohols gelöst. Man destilliert den Alkohol ab, bis reichlich Kristalle sich ausscheiden und lässt erkalten, wobei noch weitere Ausscheidung stattfindet. Oder man schüttelt die mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung des Eosinkaliums mit Aether, welcher die frisch gefällte Substanz leicht aufnimmt, destilliert einen Teil des Aethers ab und lässt verdunsten.

Eigenschaften: Gelbrote, alkoholhaltige Kristalle aus Alkohol, oder fleischfarbene aus wässerigem, salzsäurehaltigem Alkohol. Das amorphe Präparat ist bedeutend leichter löslich in Alkohol als das kristallisierte.

Tribiphenylkarbinol,



Tribiphenylkarbinol lässt sich nach C. Bornhardt[1]) zweckmässig auf folgende Weise erhalten:

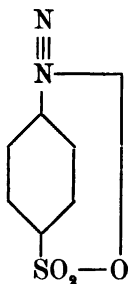
100 g Biphenyl werden in einem Rundkolben, der durch einen mit Chlorkalziumrohr versehenen Stopfen geschlossen ist, im Wasserbade geschmolzen und mit 6 g frischgepulvertem, wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt. Man trägt nun 25 g Dibiphenylketondichlorid (s. dort) in zwei oder drei Portionen in die Schmelze ein und mengt den Inhalt durch kräftiges Umschütteln, wobei man den Kolben immer nur kurze Zeit aus dem siedenden Wasserbade herausnimmt. Man erhitzt schliesslich noch ungefähr 5 Minuten unter wiederholtem Umschütteln im Wasserbade, bis die zunächst auftretende, tiefblaue Färbung des Anlagerungsproduktes von Aluminiumchlorid an das Ketondichlorid vollständig der intensiv violetten Färbung gewichen ist, welche vom Anlagerungsprodukt des Aluminiumchlorids an das gebildete Tribiphenylmethylchlorid herrührt. Dann versetzt man den Inhalt des Kolbens mit heissem Wasser und schüttelt, bis die genannte Violettfärbung vollständig verschwunden ist, d. h. bis das Aluminiumdoppelsalz des Tribiphenylmethylchlorids zersetzt ist. Das Reaktionsprodukt stellt dann eine hell gelblichbraune, auf dem Wasserbade leicht schmelzende Masse dar. Man giesst, solange die Substanz noch geschmolzen ist, den Inhalt des Kolbens in eine Porzellanschale, lässt erkalten und giesst das Wasser von der erstarrten Masse ab.

[1]) Dissertation, München 1913.

Durch mehrmaliges Umschmelzen lässt sich die von dem Produkte eingeschlossene Wassermenge zum grössten Teil mechanisch entfernen. Die so erhaltene Rohsubstanz ist im wesentlichen ein Gemisch von Tribiphenylkarbinol und Tribiphenylmethylchlorid mit dem überschüssigen Biphenyl. Man entzieht ihr das letztere, indem man sie in der Reibschale möglichst verreibt und dann in einem Kolben mit ca. 750 ccm Gasolin von Zimmertemperatur längere Zeit kräftig durchschüttelt. Der ungelöst bleibende, pulvrig-kristallinische Rückstand wird abfiltriert und zur Entfernung von etwas ihm beigemengtem Dibiphenylketon mit ca. 200 ccm Azeton kalt aufgenommen und nach dem Filtrieren durch Eingiessen in Wasser wieder zur Abscheidung gebracht. Die so erhaltene Substanz wird in siedendem Eisessig am Rückflusskühler gelöst, die Flüssigkeit mit 10 g Natriumazetat versetzt und einige Minuten gekocht. Durch Eingiessen in Wasser scheidet sich das Tribiphenylkarbinol in ziemlich reinem Zustande aus. Es enthält neben geringen Mengen anderer Verunreinigungen vor allem etwas p-p'-Biphenylen-bis-dibiphenylkarbinol. Um es in ganz reinem Zustande zu gewinnen, wird es aus hochsiedendem Ligroin (100—150°) und dann noch aus wenig siedendem Xylol umkristallisiert.

Eigenschaften: Schöne weisse Nadeln vom Schmp. 207—208°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Aether, fast unlöslich in Petroläther. Die Lösung in Eisessig wird auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure intensiv blaustichig rot.

Diazobenzol-p-sulfosäure,



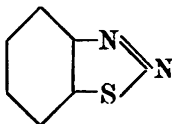
Nach H. Erdmann[1]) werden 86 g Sulfanilsäure mit einer Lösung von 72 g Kristallsoda in 300 ccm Wasser erwärmt und nach dem Erkalten mit 350 ccm 10proz. Natriumnitritlösung versetzt. Dies Gemisch lässt man unter gutem Umrühren in durch eingeworfenes Eis kalt gehaltene verdünnte Schwefelsäure (60 ccm konzentrierte Säure und 200 ccm Wasser) einlaufen, wobei sich nach kurzer Zeit die Diazoverbindung als weisse Kristallmasse abscheidet. Nach 2stündigem Stehen saugt man ab und reinigt das Produkt durch Umkristallisieren aus Wasser von 60°.

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

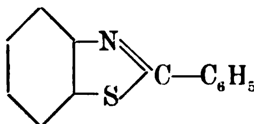
Eigenschaften: Weisses Kristallpulver, das beim Kochen mit Wasser lebhaft Stickstoff entwickelt. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Wasser von 60—70°.

Bei der Behandlung der trockenen Säure ist Vorsicht nötig, da das Präparat beim Schlagen und Reiben verpufft.

o-Phenylendiazosulfid,



Phenylendiazosulfid entsteht beim Diazotieren von o-Amidothiophenol. Zu seiner Darstellung ist es nicht notwendig, das genannte Thiophenol zu isolieren, sondern man geht nach Jacobson und Janssen [1]) zweckmässig vom Benzenylamidothiophenol



aus (s. dort), welches leicht zugänglich ist.

30 g Benzenylamidothiophenol werden mit 60 g Aetzkali und 130 ccm Alkohol im eisernen Verschlussrohr 3 Stunden lang auf 195 bis 210° erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion stellt der Rohrinhalt einen harten, schwach gelblich oder grünlich gefärbten Kristallkuchen dar. Man erwärmt das Rohr im Wasserbade, löst den Inhalt durch Eingiessen kleiner Portionen heissen Wassers heraus und säuert die Lösung mit einer Mischung von 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 100 ccm Wasser an. Die in reichlicher Menge ausfallende Benzoesäure entfernt man durch Filtration; hierauf leitet man kurze Zeit durch das Filtrat einen kräftigen Wasserdampfstrom, um den Alkohol und möglichst auch den noch vorhandenen Rest von Benzoesäure fortzuschaffen, und kühlt dann die Lösung, welche nun im wesentlichen neben Kaliumsulfat und überschüssiger Schwefelsäure nur schwefelsaures Amidothiophenol enthält, im Kohlensäurestrom (um Oxydation des Thiophenols zum Disulfid zu vermeiden), schliesslich durch Einwerfen von Eisstückchen auf etwa 5° ab. Nun fügt man tropfenweise unter Umschütteln eine Lösung von 10 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser zu und destilliert im Wasserdampfstrom das gebildete Phenylendiazosulfid ab. Zuweilen erstarrt die Substanz schon im Kühlrohr, zuweilen erst bei stärkerer Abkühlung oder bei Berührung mit einem Kriställchen. Nachdem man zum Filtrat ein

[1]) Ann. **277** (1893) 219.

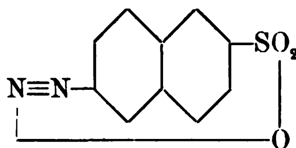
paar Tropfen Sodalösung zugesetzt hat, um etwa noch vorhandene Benzoesäure in Lösung zu halten, filtriert man das Diazosulfid ab und trocknet es im Exsikkator. Es ist fast rein, aber meist noch schwach gefärbt. Zur völligen Reinigung destilliert man es im Vakuum.

Ausbeute 50—60% der Theorie.

Da die Lösungen des Amidothiophenols bei Berührung mit der Haut höchst unangenehme Ausschläge verursachen, schützt man während der Operationen vom Ausspülen der Röhren an bis zum Zusatz des Natriumnitrits die Hände durch Handschuhe.

Eigenschaften: Farblose, tafelförmige Kristalle (aus Ligroin) vom Schmp. 35.5—36°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin.

2,6-Diazonaphthalinsulfosäure,



Amphidiazonaphthalinsulfosäure.

Nach H. Erdmann[1]) verfährt man folgendermassen:

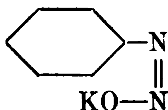
175 g trockene Brönnersche Naphthylaminsulfosäure oder 300 g einer 58proz. dicken Paste dieser Säure werden in einer Schale in 4 Liter heissem Wasser suspendiert und durch Zusatz von etwa 200 ccm Natronlauge (1 Gewichtsteil NaOH auf 5 Teile H_2O) in Lösung gebracht. Zu der eben alkalisch reagierenden Flüssigkeit gibt man 1100 ccm 5proz. Natriumnitritlösung, giesst durch ein Faltenfilter und stellt das Filtrat in kaltes Wasser. Dann bringt man in eine Schale von 10 Liter Inhalt 2 kg Eis und 750 ccm konzentrierte Salzsäure und lässt die nur noch schwach lauwarme, nitrithaltige Lösung der Amidosäure aus einer Aspiratorflasche oder aus einer grossen Bürette im dünnen Strahle unter ständigem Umrühren in die eiskalte Säure einlaufen. Die Mischung muss dabei beständig etwas freie salpetrige Säure enthalten, die man durch Jodkaliumstärkepapier nachweist. Die Diazoverbindung scheidet sich als kleinkristallinisches Pulver ab. Nach Beendigung der Reaktion lässt man 1 Stunde stehen, wobei die Reaktion auf Jodkaliumstärkepapier nicht verschwinden darf, widrigenfalls man noch etwas Nitrit zuzusetzen hat. Die Diazoverbindung wird auf dem Nutschenfilter abgesaugt und auf Tontellern im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

Das Zulaufenlassen der warmen Aminlösung bezweckt, zu verhüten, dass das in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Natriumsalz der 2,6-Naphthylaminsulfosäure sich ausscheidet.

Eigenschaften: Gelbes kristallinisches Pulver, das in kaltem Wasser und in organischen Solventien unlöslich ist. Geht beim Verkochen mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure in 2-Naphthol-6-sulfosäure über. Verpufft beim Reiben im trockenen Zustand, ohne zu explodieren.

Diazobenzolkalium,



Kalium-syn-diazotat.

Nach Bamberger und Schraube[1]) verfährt man folgendermassen:

In einen aus 140 g Aetzkali und 60 g Wasser bereiteten, auf ca. 5° abgekühlten Brei (s. unter Isodiazobenzolkalium) lässt man 10 ccm einer etwa 15proz. Diazobenzolchloridlösung unter Verrühren eintropfen. Jeder einfallende Tropfen erzeugt eine intensiv gelbe Ausscheidung, welche sich beim Verrühren mit dem Kali sofort unter Entfärbung in Diazobenzolkalium verwandelt. Wenn alles zugesetzt ist, lässt man die Temperatur soweit steigen (15—20°), dass das Kali in Lösung geht, und saugt auf Ton ab.

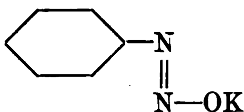
In reiner Form kann man die Substanz dadurch erhalten, dass man das scharf auf Ton abgesaugte Rohprodukt (1 g) in etwa 3 ccm ganz absolutem Alkohol bei —5° auflöst, rasch von etwas Natriumchlorid, -karbonat usw. abfiltriert und mit dem 8—10fachen Volum wasserfreien Aether vermischt. (Die Operation ist möglichst rasch auszuführen, da das Salz auch mit stark gekühltem Alkohol sehr rasch unter Bildung des Diazoesters reagiert.)

Eigenschaften: Schneeweisse, seidenglänzende Nadeln (aus Alkohol), oder Blättchen (aus wässeriger Kalilauge), die sehr hygroskopisch sind und sich bald rosa färben. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Verpufft im trockenen Zustand erst oberhalb 130°.

---

[1]) Ber. **29** (1896) 461.

Isodiazobenzolkalium,



Kalium-anti-diazotat.

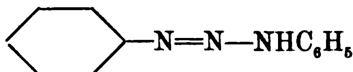
Henle[1]) gibt folgende, auf eine Methode von Schraube und Schmidt[2]) gegründete Vorschrift:

Man schmilzt in einem Silber- oder Kupfertiegel 30 g Aetzkali mit 10 ccm Wasser (Schutzbrille!), kühlt unter Rühren langsam auf Zimmertemperatur ab und rührt in den erhaltenen Brei 25 ccm einer ca. 15proz. Diazoniumchloridlösung ein.

Diese Kaliumsyndiazotatlösung wird einige Minuten auf 130° gehalten (Schutzbrille!), wobei die zuerst lebhaft siedende Flüssigkeit plötzlich breiig erstarrt. Dann geht man auf 140°, lässt hierauf etwas abkühlen und löst bei 100° in 30 ccm Wasser. Das beim Erkalten auskristallisierende Kaliumantidiazotat wird abgesaugt, zur Reinigung in möglichst wenig Alkohol von 40—50° gelöst, filtriert und mit dem mehrfachen Volumen absolutem Aether in Form silberglänzender Blättchen gefällt.

Eigenschaften: Silberglänzende Blättchen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Kuppelt nicht mit Phenolen (Unterschied zur syn-Verbindung).

Diazoaminobenzol,



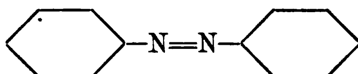
Man löst 65 g Anilinchlorhydrat in 1 Liter Wasser und kühlt diese Lösung mit 1 kg Eis auf 0° ab. Dann lässt man unter Umrühren in dickem Strahle eine Lösung von 35 g Natriumnitrit[3]) in 700 ccm Wasser zufliessen. Nach $^1/_4$ Stunde saugt man dann die ausgeschiedenen Kristalle auf einer Nutsche ab und wäscht sie mit kaltem Wasser. Man trocknet darauf das Rohprodukt im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure und kristallisiert aus möglichst wenig Benzol um.

Eigenschaften: Bräunliche Blättchen, nach Willstätter[4]) hellgelbe Prismen, vom Schmp. 99—100°. Bei stärkerem Erhitzen ver-

[1]) Anleitung f. d. org. präp. Praktikum. Leipzig 1909. Akad. Verlagsgesellschaft.
[2]) Ber. **27** (1894) 514.
[3]) Der Ueberschuss an Nitrit dient zur Bindung der freiwerdenden Salzsäure.
[4]) Ber. **42** (1909) 4877.

pufft die Verbindung. Sie ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht löslich in Aether und Benzol. Durch Behandeln mit Anilin und Salzsäure geht sie in Amidoazobenzol über.

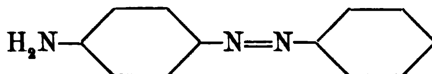
Azobenzol,



Die direkte Darstellung von Azobenzol aus Nitrobenzol gelingt nach folgender Methode von Witt[1]: Eine der umzuwandelnden Menge Nitrobenzol äquivalente Menge Zinnchlorür (auf 1 Mol. Nitrobenzol 2 Mol. Zinnchlorür) löst man in Wasser; die erhaltene Lösung trägt man in überschüssige kalte Natronlauge ein. Man fügt nun das Nitrobenzol hinzu und erhitzt unter Anwendung einer wirksamen Rührvorrichtung auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Nitrobenzolgeruches. Dann lässt man erkalten, wäscht das ausgeschiedene Rohprodukt, presst es ab, trocknet es und kristallisiert es aus Ligroin um.

Eigenschaften: Derbe orangerote Kristalle vom Schmp. 68°. Es ist unlöslich in Wasser, mässig löslich in Alkohol, leichter in Ligroin. Es siedet bei 295°.

p-Aminoazobenzol,



Zur Darstellung von Aminoazobenzol wird nach Städel und Bauer[2]) Diazoamnobenzol (das noch feucht sein darf) in der 2 bis 3fachen Gewichtsmenge Anilin gelöst, die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit etwa dem zehnten Teil des Gewichtes des Diazoaminobenzols an Anilinchlorhydrat vermischt und dann etwa 1 Stunde lang auf höchstens 40° erwärmt. Nach 24stündigem Stehen der Masse bei gewöhnlicher Temperatur ist die Umwandlung beendet. Man mischt dann mit etwas mehr als der zur Bindung des freien Anilins und des Amidoazobenzols erforderlichen Menge starker Salzsäure und lässt die heiss gewordene Flüssigkeit erkalten. Es scheidet sich das Aminoazobenzolchlorhydrat in schönen Kriställchen aus.

Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Zur Darstellung der freien Base kocht man das Chlorhydrat mit Sodalösung, saugt nach dem Erkalten ab und kristallisiert das Aminoazobenzol aus Benzol oder wässerigem Alkohol um.

---

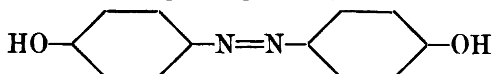
[1]) Ber. **18** (1885) 2912.

[2]) Ber. **19** (1886) 1953.

Eigenschaften: Aminoazobenzol bildet bräunlichgelbe Prismen vom Schmp. 126—127°. Es siedet unzersetzt oberhalb 360°. Sehr wenig löslich in heissem Wasser, reichlicher in Aether und heissem Alkohol.

Das Chlorhydrat bildet blauviolette Nadeln oder Schuppen.

p-Azophenol,



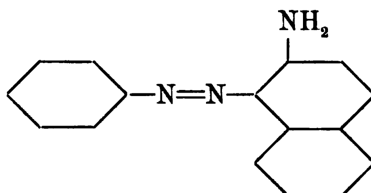
Zur Darstellung von Azophenol trägt man nach Weselsky und Benedikt[2]) 5—10 g p-Nitrophenol in die 5fache, mit etwas Wasser geschmolzene Menge Aetzkali ein. Man erhitzt so lange, bis das starke Schäumen aufgehört hat und die Schmelze schön braunviolett geworden ist. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich rotes Azophenol in Form eines gelben Schaumes ab. Es wird gesammelt, getrocknet und mit Aether aufgenommen und hierauf von erheblichen Mengen schleimiger und kohliger Substanzen abfiltriert; dann dampft man die Lösung ein. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man das Azophenol in Form gebogener Nadeln oder kompakter Körner von rotbrauner Farbe und meist stahlblauem Reflex.

Ausbeute 30% der Theorie.

Analysenrein wird die Substanz erhalten durch Lösen in ganz verdünnter Kalilauge und Ausfällen mittels Kohlensäure. Der Niederschlag wird nochmals aus verdünntem Alkohol umkristallisiert.

Eigenschaften: Hellbraune glänzende Kristalle (wenn ganz rein ohne metallischen Reflex), die bei ca. 204° unter beginnender Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer löslich in Wasser. Die wässerige Lösung reagiert neutral. Aus verdünntem Alkohol kristallisiert die Verbindung mit 1 Mol. Kristallwasser.

Benzolazo-β-naphthylamin,



Nach Bamberger und Schieffelin[1]) werden 93 g Anilin in einer Mischung von 250 g konzentrierter Salzsäure und 240 g Wasser gelöst; die auf 0° abgekühlte Lösung wird unter Umrühren allmählich

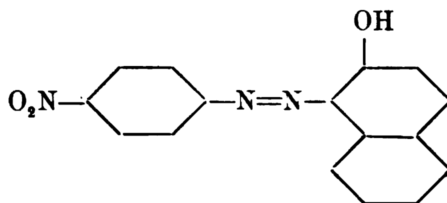
[2]) Ann. **196** (1879) 340.
[1]) Ber. **22** (1889) 1376.

mit 71 g Natriumnitrit versetzt, welches in 50 ccm Wasser gelöst ist. Die so erhaltene Diazobenzolchloridlösung trägt man unter Umrühren langsam in eine lauwarme Lösung von 143 g β-Naphthylamin in 1 Liter 90proz. Alkohol ein. Das Benzolazo-β-naphthylamin fällt sofort in glänzend roten Nadeln aus. Man fügt 45 g kristallisiertes Natriumazetat hinzu, wodurch die Reaktion vollendet wird, und saugt nach hinreichender Abkühlung den Niederschlag ab.

Die Ausbeute ist quantitativ.

Eigenschaften: Glänzend rote Nadeln mit grünem Oberflächenglanz. Spaltet sich bei der Reduktion in Anilin und 1,2-Naphthylendiamin.

p-Nitro-benzol-azo-β-naphthol,



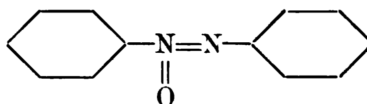
Paranitranilinrot.

H. Erdmann[1]) gibt folgende Vorschrift:

13,8 g p-Nitranilin werden mit 30 ccm konzentrierter Salzsäure und 25 ccm Wasser in einer Reibschale verrieben. Hierzu gibt man durch einen Tropftrichter 50 ccm einer Lösung von 140 g Natriumnitrit in 1 Liter Wasser. Anfangs geht fast alles in Lösung, dann scheidet sich die Diazoverbindung breiig ab. Man neutralisiert mit einer Lösung von 14 g Natriumazetat in 15 ccm Wasser und trägt nun die Masse in eine Lösung von 14,5 g β-Naphthol in 40 ccm 10proz. Natronlauge und 160 ccm Wasser ein. Hiebei scheidet sich das Paranitranilinrot als zinnoberroter Niederschlag ab. Derselbe wird abgesaugt, gut ausgewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet.

Eigenschaften: Feurig rotes Pulver; ganz unlöslich in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Azoxybenzol,



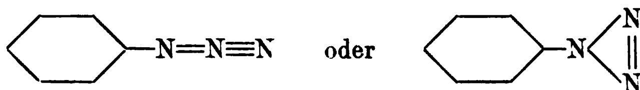
Die Darstellung von Azoxybenzol geschieht am einfachsten nach der folgenden Methode von A. Angeli[2]): Man löst Azobenzol in Eis-

[1]) Chem. Industrie **1894**, 38, 290.
[2]) Ueber die Konstitution der Azoxyverbindungen. Stuttgart 1913. Verlag von F. Enke.

essig und fügt dazu überschüssiges Perhydrol (30proz.). Sollte sich auch ein Teil des Azoderivates abscheiden, so hat das wenig zu sagen, weil es, wenn die Oxydation weiter fortschreitet, sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur wieder löst. Nach mehrtägigem Stehen wird die zuerst dunkelrote Flüssigkeit hellgelb, ein Zeichen, dass die Oxydation beendet ist. (Erhitzt man statt des Stehenlassens bei gewöhnlicher Temperatur die Reaktionsflüssigkeit auf einem Wasserbade auf 80—90°, so genügen bereits einige Stunden für die Reaktion.) Man giesst dann die essigsaure Lösung in Wasser, worauf sich ganz reines Azoxybenzol abscheidet.

Eigenschaften: Lange, gelbe, rhombische Nadeln vom Schmp. 36°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Zerfällt bei der Destillation in Anilin, Azobenzol und wenig Nitrosobenzol.

Diazobenzolimid,



Azidobenzol; Phenylazid.

Am besten lässt sich Diazobenzolimid (in etwas grösseren Mengen) nach der folgenden Vorschrift von Dimroth [1]) gewinnen: 300 g Phenylhydrazin werden in ein Gemisch von 450 ccm rauchender Salzsäure ($1^1/_2$ Mol.) und 4 Liter Wasser gegossen und durch Einwerfen von Eis gekühlt. Man lässt nun soviel Natriumnitritlösung zufliessen, bis überschüssige salpetrige Säure nachweisbar ist. Es wird stets erheblich mehr als 1 Mol. Nitrit verbraucht (etwa 240 g, statt 210 g). Das Phenylhydrazinchlorhydrat löst sich rasch und verwandelt sich sogleich in Diazobenzolimid. Die Hauptmenge des Wassers wird dann durch Abhebern entfernt, der Rest ausgeäthert und mit Dampf destilliert.

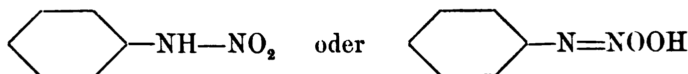
Ausbeute 240 g.

Eigenschaften: Blassgelbes Oel von betäubendem, süsslich aromatischem Geruch. Die Dämpfe rufen beim Einatmen leicht Kopfschmerzen hervor. Im Vakuum lässt es sich unzersetzt destillieren (Sdp. 80—85° bei 30—40 mm Druck); bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck explodiert es gewöhnlich. Mit Wasser ist es sehr leicht flüchtig. Spez. Gew. 1,078 bei 23°. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether.

---

[1]) Ber. **35** (1902) 1032 Anm.

Diazobenzolsäure,



Phenylnitramin.

Diazobenzolsäure kann nach folgender Methode von Bamberger [1]) erhalten werden:

30 g Anilin werden in einer Mischung von 80 ccm konzentrierter Salzsäure und 80 ccm Wasser gelöst. Die auf 0 ° abgekühlte Lösung wird unter Umrühren allmählich mit 25 g Natriumnitrit, gelöst in 20 ccm Wasser, versetzt. Die Lösung darf auf Zusatz von Natriumazetat keine Spur einer Ausscheidung von Diazoamidobenzol geben, anderenfalls tritt bei der Oxydation Verharzung ein. Man lässt die Diazolösung unter starkem Rühren in dünnem Strahle in eine mit viel Eis gekühlte Lösung von 215 g Ferrizyankalium, welche mit 360 g 20proz. Natronlauge versetzt ist, einfliessen. Ist für gute Kühlung gesorgt worden, so entwickelt sich dabei kein Gas und die Lösung bleibt völlig klar. Die Mischung wird unter Eiskühlung sich selbst überlassen, bis kein unverändertes Diazobenzol mehr nachweisbar ist.

Zur Erkennung des Diazobenzols bedient man sich dabei am bequemsten einer ammoniakalischen Lösung von β-naphtholdisulfosaurem Natrium (Rotsalz). Sobald ein Tropfen der Oxydationsflüssigkeit mit dieser Rotsalzlösung keine Färbung mehr erzeugt, säuert man mit 30proz. Schwefelsäure unter Eiskühlung an, bis Kongopapier rein blau gefärbt wird; dann äthert man sofort erschöpfend aus und entzieht der ätherigen Schicht die Säure durch mehrmaliges Durchschütteln mit starkem Ammoniak. Die ammoniakalische Lösung wird einige Zeit mit Tierkohle gekocht, durch Eindampfen konzentriert und unter Eiskühlung angesäuert. Hiebei scheidet sich die Diazobenzolsäure als Kristallbrei aus. Derselbe wird abgesaugt und im Dunkeln auf Tontellern getrocknet. Der geringe Rest, der im Filtrat verbleibt, kann mittels Aether gesammelt werden.

Die Ausbeute an reiner Säure beträgt 55% vom angewendeten Anilin.

Eigenschaften: Weisse, perlmutterglänzende, schuppenförmige Blättchen, welche bei 46—46,5 ° zu einem farblosen Oel schmelzen. Beim Erkalten erstarrt letzteres wieder kristallinisch. Erhitzt man stärker, so verpufft die Diazobenzolsäure zwischen 97 und 98 °. Diazobenzolsäure ist in Wasser, besonders kaltem, mässig schwer löslich und wird durch Kochsalz ausgesalzen. Organische Lösungsmittel nehmen sie sehr leicht auf,

[1]) Ber. **27** (1894) 363; **26** (1893) 472.

nur Ligroin löst in der Kälte wenig und selbst kochend nicht viel. Alkalien, Alkalikarbonate und Ammoniak nehmen Diazobenzolsäure spielend auf und setzen sie auf Zusatz von Mineral- oder Essigsäure als schnell erstarrendes Oel oder auch sogleich in blätterigen Kristallen ab. Sie rötet Lackmus, ist aber ohne Einfluss auf Tropäolinpapier. Beim Stehen am Licht färbt sie sich allmählich gelbbraun.

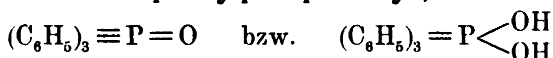
Triphenylphosphin, $(C_6H_5)_3 \equiv P$.

Triphenylphosphin kann in einfacher Weise nach folgender Vorschrift von P. Pfeiffer[1]) erhalten werden:

Man stellt aus 5,2 g Magnesium und 34,1 g Brombenzol eine ätherische Lösung von Phenylmagnesiumbromid her und gibt zu derselben langsam in kleinen Portionen unter guter Kühlung 10 g Phosphortrichlorid. Nach einigen Stunden versetzt man das Reaktionsprodukt vorsichtig mit Wasser, säuert mit Salzsäure an, filtriert, äthert mehrmals aus und lässt die ätherischen Schichten verdunsten. Man erhält dann 3—3,5 g Rohprodukt. Durch einmaliges Umkristallisieren aus Alkohol-Aether wird die Verbindung rein erhalten.

Eigenschaften: Durchsichtige farblose Prismen oder Tafeln vom Schmp. 78,5. Die Substanz siedet im Wasserstoffstrom fast unzersetzt oberhalb 360°. Sie ist geruchlos, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, sehr leicht in Aether, etwas schwerer in Alkohol.

Triphenylphosphinoxyd,



$$(C_6H_5)_3 \equiv P = O \quad \text{bzw.} \quad (C_6H_5)_3 = P \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$

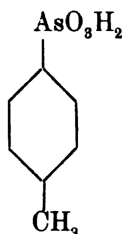
Man übergiesst nach Michaelis und Soden[2]) 5 Teile Triphenylphosphin mit Wasser, fügt 4 Teile Brom hinzu, erwärmt, und kocht dann in einer Porzellanschale so lange mit überschüssiger Natronlauge, bis das am Boden befindliche dunkle Oel vollkommen farblos geworden ist. In kaltes Wasser gegossen erstarrt dieses Oel sogleich zu einer festen weissen Masse, welche durch Auswaschen und Umkristallisieren aus heissem, wässerigem Alkohol gereinigt wird.

Eigenschaften: Triphenylphosphoniumhydroxyd bildet farblose Prismen (aus Benzol + Ligroin). Es ist etwas löslich in heissem Wasser, leichter in alkoholhaltigem; sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Benzol, schwerer in Aether und Petroläther. Bei 100° geht es schnell in Oxyd über. Dieses schmilzt bei 153.5° und siedet oberhalb 360° unzersetzt.

[1]) Ber. **37** (1904) 4620.

[2]) Ann. **229** (1885) 306.

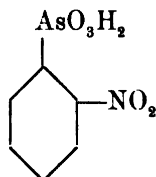
4-Methylphenylarsinsäure,



10,71 g p-Toluidin werden in 100 ccm Wasser suspendiert [1]) und mit 35 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,126) gelöst und auf 5° abgekühlt. Zur Diazotierung werden 100 ccm n-Natriumnitritlösung angewendet. Nachdem vollkommen diazotiert ist, wird eine Lösung von 20 g Natriumarsenit in 100 ccm Wasser hinzugegeben und innerhalb 3—4 Stunden unter Rühren 125 ccm n-Natronlauge eintropfen gelassen. Das Reaktionsgemisch wird sodann auf dem Wasserbade auf etwa 250 ccm eingeengt und das in geringer Menge entstandene harzige Nebenprodukt abfiltriert. Das Filtrat wird mit etwa 2 ccm Salzsäure (1,126) versetzt, Tierkohle zugegeben, zum Kochen erhitzt und heiss filtriert. Das nahezu farblose Filtrat wird mit 8 ccm Salzsäure (1,126) versetzt, worauf sich die 4-Methylphenylarsinsäure als Kristallbrei in weißen Nadeln ausscheidet. Ausbeute 11 g. Das Reinigen und die Isolierung von noch restlicher Arsinsäure aus der Mutterlauge geschieht wie bei der 3-Nitro-4-oxyphenylarsinsäure angegeben.

Eigenschaften: Die Säure kristallisiert aus Wasser in weissen langen Nadeln. Beim raschen Erhitzen zersetzt sich die Säure über 300°. In Aethyl und Methylalkohol löst sich die Säure leichter als in Wasser.

2-Nitrophenylarsinsäure,



13,8 g 2-Nitroamidobenzol [1]) werden in 80 ccm zum Kochen erhitzte Salzsäure (1,126) eingetragen und so lange weiter erhitzt, als noch ungelöstes Amin in Form von öligen Tropfen in der Lösung suspendiert ist. Alsdann werden 50 ccm kochendes Wasser rasch zugesetzt und darauf unter Rühren auf etwa 0—5° abgekühlt, wobei das Chlorhydrat zum Teil in hellgelben Nadeln auskristallisiert. Nun wird mit 115 ccm n-Natrium-

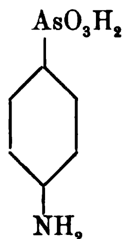
[1]) Nach einer Privatmitteilung von Dr. H. Barth, Heidelberg.

nitritlösung diazotiert. Nach etwa ½stündigem Rühren ist unter Diazotierung vollkommene Lösung eingetreten. Nun werden 175 ccm n-Natronlauge vorsichtig unter Einhaltung einer Temperatur von etwa 10° zugegeben, bis die Säure soweit abgestumpft ist, dass die kongosaure Reaktion gerade verschwunden ist. Zur Verhinderung der Schaumbildung werden etwa 10 ccm Aether zugegeben und 200 ccm 10proz. Natriumarsenitlösung unter gutem Rühren einfliessen gelassen. Bis zur Beendigung der Reaktion tropft man noch etwa 275 ccm n-Natronlauge ebenfalls unter gutem Rühren zu, derart, dass nie ein zu grosser Alkaliüberschuss vorhanden ist, da dieser den Reaktionsverlauf schädlich beeinflussen würde. Unter heftiger Stickstoffentwicklung geht die Reaktion in etwa ½ Stunde zu Ende. Die Reaktionslösung wird nunmehr etwa auf die Hälfte eingeengt, auf etwa 10—15° abgekühlt, filtriert und mit 16 ccm Salzsäure (1,126) bis zur stark kongosauren Reaktion versetzt. Unmittelbar darauf scheidet sich die 2-Nitrophenylarsinsäure in schwach gelb gefärbten Nadeln aus. Man lässt dann noch einige Stunden stehen, und filtriert die ausgeschiedene Kristallmasse ab. Durch Eindampfen der Mutterlauge zur Trockene und Behandlung nach der Oxydationsmethode kann wie bei 3-Nitro-4-oxyphenylarsinsäure noch ein Rest Arsinsäure isoliert werden. Gesamtausbeute fast quantitativ. Das Produkt wird durch Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle analysenrein erhalten.

Eigenschaften: Die Säure ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich, woraus sie schliesslich in farblosen Nadeln vom Schmp. 233° auskristallisiert.

Sie löst sich von den drei isomeren Arsinsäuren in Wasser am schwersten.

p-Aminophenylarsinsäure,



Arsanilsäure.

Die Arsanilsäure wird am bequemsten aus dem käuflichen Atoxyl, ihrem Mononatriumsalz, dargestellt. Nach Ehrlich und Bertheim[1]) werden 155 g Handelsatoxyl in 600 ccm Wasser unter gelindem Erwärmen gelöst und 65 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,12) zugefügt. Nach mehr-

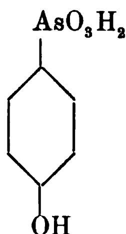
[1]) Ber. **40** (1907) 3295.

stündigem Stehen wird abgesaugt, mit kaltem Wasser salzsäurefrei gewaschen, mit Alkohol und Aether nachgespült und an der Luft getrocknet.

Ausbeute quantitativ.

Eigenschaften: Die Säure ist leicht löslich in Methyl-, schwer in Aethylalkohol und Eisessig, fast unlöslich in Aether, Azeton, Benzol und Chloroform. Sie besitzt noch schwach basische Eigenschaften; fügt man zur Lösung des Natriumsalzes Mineralsäure im Ueberschuss, so löst sich der anfangs entstehende Niederschlag wieder klar auf.

p-Oxyphenylarsinsäure,



Phenolarsinsäure.

Die Darstellung von Phenolarsinsäure geschieht nach Bertheim[1]) durch Diazotieren von Aminophenylarsinsäure und Verkochen der Diazolösung.

217 g p-Aminophenylarsinsäure werden in 2,5 Liter Wasser und 81,6 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und bei 0° unter kräftigem Rühren (Turbine) mit 70 g reinem Nitrit, gelöst in 350 ccm Wasser, diazotiert. Die filtrierte Diozolösung wird bei ca. 70° verkocht und darauf bei Siedetemperatur so lange mit aufgeschlämmtem Bariumkarbonat behandelt, bis eine filtrierte Probe schwefelsäurefrei ist. Man saugt vom Bariumsulfat ab und dampft das Filtrat unter Zusatz von 20 g Natriumsulfat (wasserfrei) und Tierkohle nach wiederholter Filtration zur Kristallisation ein.

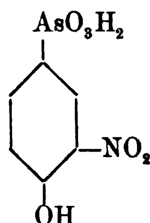
Ausbeute 70% und darüber.

Zur Reinigung kristallisiert man das rohe phenolarsinsaure Natrium aus verdünntem Alkohol (2 Vol. Alkohol, 1 Vol. Wasser) um; es bildet dann verfilzte weisse Nädelchen, die sich in Wasser leicht lösen.

Eigenschaften: Die freie Säure wurde noch nicht isoliert. Die wässerige Lösung des phenolarsinsauren Natriums gibt mit Mineralsäure keinen Niederschlag, da die p-Oxyphenylarsinsäure in Wasser leicht löslich ist. Mit Bromwasser entsteht unter Abstossung des Arsensäurerestes Tribromphenol.

[1]) Ber. **41** (1908) 1854.

3-Nitro-4-oxyphenyl-arsinsäure,



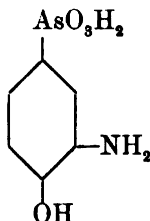
15,4 g 2-Nitro-4-amidophenol werden in 35 ccm Salzsäure (1,126) und 400 ccm Wasser gelöst [1]). Dann wird mit 100 ccm n-Natriumnitritlösung in der Kälte diazotiert, und nachfolgend in 400 ccm 10proz. Natriumarsenitlösung eingetragen. Stickstoffentwicklung tritt dabei kaum auf. Sodann werden noch 70 ccm 5n-Natronlauge unter Rühren zugesetzt, worauf die Reaktion unter heftiger Stickstoffentwicklung beginnt. Nach Beendigung wird mit Salzsäure neutralisiert, auf ca. 300 ccm eingeengt, mit Salzsäure stark kongosauer gemacht und bis zur beginnenden Kristallisation weiter eingeengt. Nach Abkühlung kristallisiert die 3-Nitro-4-oxyphenyl-arsinsäure in schwach gelb gefärbten Prismen aus. Aus dem Filtrat lässt sich durch Eindampfen zur Trockene und Extraktion der in Wasser leicht löslichen anorganischen Bestandteile noch durch etwas arsenige Säure verunreinigte Arsinsäure gewinnen. Zur Entfernung der arsenigen Säure wird zweckmässig in verdünntem Ammoniak gelöst, von ungelösten Bestandteilen abfiltriert, und das Filtrat durch Zusatz von 15 ccm 3proz. Wasserstoffsuperoxyd weiter behandelt. Nach einigem Stehen wird mit Salzsäure kongosauer gemacht unter Zusatz von etwas Tierkohle erhitzt, filtriert und eingedampft. Aus dem Rückstand können durch Extraktion noch geringe Mengen Arsinsäure erhalten werden. Die Gesamtausbeute an Arsinsäure wird zur definitiven Reinigung mit Azeton, in welchem beigemengte Verunreinigungen leicht löslich sind, befreit und nochmals aus Wasser unter Zugabe von etwas Tierkohle umkristallisiert.

Ausbeute 10 g.

Eigenschaften: Fast weisse, ährenartig gruppierte Gebilde oder derbe, bernsteinfarbene Prismen, die sich beim Erhitzen unter Feuererscheinung zersetzen. Die Substanz ist ziemlich löslich in heissem Wasser mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Mineralsäuren fast verschwindet. Sie ist ferner leicht löslich in Methyl- und Aethylalkohol, Eisessig, nicht löslich in Aether und Essigester. In Alkalien löst sich die Säure mit intensiv gelber Farbe.

[1]) Nach einer Privatmitteilung von Dr. H. Barth, Heidelberg.

3-Amino-4-oxyphenyl-1-arsinsäure,



Die partielle Reduktion von Nitrooxyphenylarsinsäure zur Aminoverbindung lässt sich nach P. Ehrlich und A. Bertheim[1]) mittels Natriumamalgam in folgender Weise ausführen:

Eine Lösung von 31,6 g Nitrophenolarsinsäure in 600 ccm Methylalkohol wird mit 840 g 4proz. Natriumamalgam unter Rückfluss auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, bis die Gasentwicklung beendet ist. Nun destilliert man den Alkohol möglichst vollständig ab, nimmt den Rückstand mit 120 ccm Wasser auf, trennt vom Quecksilber und versetzt mit 150 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19). Am nächsten Tag wird von ausgeschiedenen Verunreinigungen, Kochsalz usw. abgesaugt, das Filtrat mit Tierkohle gekocht und nach abermaligem Filtrieren mit zehnfach normaler Natronlauge versetzt, bis die Reaktion auf Kongo eben verschwindet, während sie auf Lackmus noch stark sauer ist. Hiebei beginnt die Aminooxyphenylarsinsäure sich schön kristallinisch abzuscheiden. Zur Vervollständigung der Fällung gibt man noch ca. 25 ccm Eisessig zu, saugt nach völligem Erkalten das — meist etwas gefärbte — Produkt ab, wäscht mit Wasser kochsalzfrei und trocknet im Exsikkator.

Ausbeute bis zu 87% der Theorie.

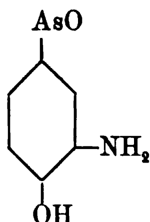
Die Substanz lässt sich nicht gut umkristallisieren. Um sie analysenrein zu erhalten, verfährt man deshalb folgendermassen: Man löst 2,3 g in 20 ccm Wasser und 5,2 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,12), kocht kurz mit Tierkohle auf und fällt das Filtrat mit 5,5 g kristallisiertem Natriumazetat, gelöst in 10 ccm Wasser. Das so erhaltene Produkt ist fast weiss. Es wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Eigenschaften: Kristallpulver, welches sich oberhalb 170° allmählich unter Dunkelfärbung ohne eigentlichen Schmelzpunkt zersetzt. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, wenig in heissem; auch in organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung sehr schwer löslich. Sie löst sich leicht in Alkalien und wird daraus durch die äquivalente Menge Mineralsäure wieder abgeschieden, während sie im Ueberschuss der letzteren löslich ist.

---

[1]) Ber. **45** (1912) 757.

3-Amino-4-oxyphenylarsenoxyd,



Die Darstellung dieser Verbindung wird nach P. Ehrlich und A. Bertheim [1]) zweckmässig folgendermassen ausgeführt:

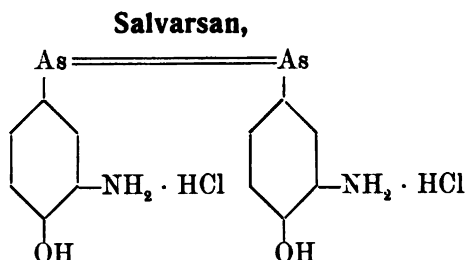
46,8 g Aminophenolarsinsäure (s. dort) werden in 360 ccm Wasser und 208 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,12) gelöst; dazu fügt man 10 g Jodkalium und leitet bei gewöhnlicher Temperatur schweflige Säure in mässigem Strom bis zur annähernden Sättigung ein. Unter Rühren und guter Kühlung gibt man jetzt tropfenweise konzentriertes Ammoniak zu, bis die Reaktion eben deutlich alkalisch wird. Ein Teil des Reaktionsproduktes ist nun bereits abgeschieden. Zur Vervollständigung der Fällung setzt man noch 220 g Kochsalz zu, rührt gut durch, saugt den Niederschlag ab und trocknet ihn, wenn man ihn auf Salvarsan weiter verarbeiten will, ohne vorher auszuwaschen auf Tonplatten im Exsikkator. Das so erhaltene (weisse, schwach rötlich oder violett gefärbte) Rohprodukt kann auf seinen Gehalt an Arsenoxydverbindung rasch untersucht werden durch Titration mit Jod in schwach salzsaurer Lösung.

Will man die Verbindung in reinem Zustand haben, so ist es zweckmässig, ihr Chlorhydrat zu isolieren. Dies kann in folgender Weise geschehen: 18,1 g rohes Aminophenolarsenoxyd (entsprechend 9,95 g reiner Substanz = 0,05 Mol.) werden mit 40 ccm absolutem Alkohol verrührt und unter Nachspülen mit 12 ccm absolutem Alkohol vom Unlöslichen abgesaugt. Zum Filtrat setzt man 420 ccm absoluten Aether und filtriert von geringen dabei ausgeschiedenen Verunreinigungen ab. Zu der klaren Flüssigkeit lässt man jetzt unter Rühren und Kühlen im Kältegemisch 165 ccm absoluten Aether zutropfen, dem zuvor die berechnete Menge (kein Ueberschuss, weil dieser die AsO-Gruppe in $AsCl_2$ verwandeln würde) alkoholischer Salzsäure (0,05 Mol. HCl) zugesetzt wurde. Dabei scheidet sich das Chlorhydrat als weisser, pulveriger Niederschlag ab, der abgesaugt, mit absolutem Aether gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wird. Ausbeute 8,1 g (ca. 63% der Theorie). Das Produkt enthält Kristallalkohol.

Eigenschaften: Die Base ist ziemlich löslich in Wasser mit neutraler Reaktion, sehr leicht in Methyl- und Aethylalkohol. Sie löst sich ferner leicht in kaustischen und kohlensauren Alkalien und in Säuren.

[1]) Ber. **45** (1912) 759.

Salvarsan,



3,3'-Diamino-4,4'-dioxy-arsenobenzol-dichlorhydrat.

Zur Darstellung von Salvarsan kann man nach P. Ehrlich und A. Bertheim [1]) einen der folgenden Wege einschlagen:

1. Darstellung durch Totalreduktion der 3-Nitro-4-oxyphenyl-1-arsinsäure. Ein emailliertes Gefäss von ca. 30 Liter ist mit Rührer und Thermometer versehen und hängt in einem grösseren Behälter, der als Wasserbad dient. In das Reaktionsgefäss kommen 13 Liter Wasser und 513 g kristallisiertes Magnesiumchlorid; hierauf fügt man unter Rühren 2950 g Natriumhydrosulfit (80proz.) hinzu und unmittelbar nachher eine kalte Lösung von 197 g 3-Nitro-4-oxyphenylarsinsäure (0,75 Mol.) in 4,5 Liter Wasser und 135 ccm 10fach-normaler Natronlauge. Das Reaktionsgefäss wird nun lose mit einem Holzdeckel bedeckt und das Wasserbad mit einem starken Fletscherbrenner derart geheizt, dass die Temperatur im Reaktionsraum stets 55 bis 60° beträgt. Alsbald beginnt ein mikrokristallinischer, gelber Niederschlag sich abzuscheiden, dessen Menge mit der Zeit zunimmt; die Reduktion gilt als beendet, wenn eine filtrierte Probe beim Erhitzen sich nicht mehr oder nur noch ganz schwach trübt, welcher Punkt gewöhnlich nach $1^1/_2$—2 Stunden erreicht wird. Während der ganzen Dauer der Operation ist für energisches Rühren Sorge zu tragen. Die fertig reduzierte Masse wird nun auf eine Nutsche gebracht und schliesslich abgepresst. Man erhält so ein rohes Diaminodioxyarsenobenzol, das noch durch anorganische Substanzen, welche Asche geben, schweflige Säure, sowie durch geringe Mengen am Arsen geschwefelter Substanzen verunreinigt ist. Diese Beimengungen werden entfernt und zugleich das Präparat in eine wasserlösliche, unter den entsprechenden Vorsichtsmassregeln haltbare Form gebracht, indem man die Rohbase in das Dichlorhydrat überführt. Man löst den noch feuchten Niederschlag in 1700 ccm Methylalkohol und der berechneten Menge methylalkoholischer Salzsäure (0,75 Mol. HCl) und fällt mit Aether in der unten zu beschreibenden Weise.

Ausbeute im Durchschnitt 145 g (ca. 82% der Theorie).

---

[1]) Ber. **45** (1912) 761.

Das fertige Präparat wird sofort in hochevakuierte oder in mit einem indifferenten Gase gefüllte Röhrchen eingeschmolzen.

2. Darstellung aus Aminooxyphenylarsenoxyd. 9,05 g rohes Aminophenolarsenoxyd (entsprechend 4,98 g reiner Substanz = 0,025 Mol.) (s. dort) werden in 30 ccm Wasser und 32 ccm $^2/_1$n-Essigsäure gelöst und mit 28,8 g 4proz. Natriumamalgam versetzt. Unter gelegentlichem Schütteln lässt man bei Zimmertemperatur stehen, wobei sich ein gelber Niederschlag ausscheidet. Wenn das Amalgam verbraucht ist, fügt man wieder 25 ccm $^2/_1$n-Essigsäure und 28,8 g Natriumamalgam zu und wiederholt dies dann noch einmal. Eine filtrierte Probe gibt dann mit ein wenig Hydrosulfit keine Reaktion mehr. Der Niederschlag wird nun abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen, abgepresst und in 60 ccm Methylalkohol eingetragen. Nach Zusatz der theoretischen Menge methylalkoholischer Salzsäure (0,025 Mol. HCl) filtriert man die entstandene Lösung und rührt sie in 700 ccm stark gekühlten Aethers ein. (Alle diese Operationen sind unter möglichstem Luftabschluss auszuführen.) Dabei fällt das salzsaure Diaminodioxyarsenobenzol als feiner, mikrokristallinischer, fahlgelber Niederschlag aus, der abgesaugt, mit absolutem Aether gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure und Paraffin getrocknet wird. Ausbeute 3,3 g (56% der Theorie).

Das so dargestellte Produkt enthält Kristall-Methylalkohol.

Eigenschaften: Fahlgelbes, mikrokristallinisches Pulver; sehr leicht löslich in Wasser, Methylalkohol, wenig löslich in Aethylalkohol, sehr wenig in Eisessig, Azeton, Aether, konzentrierter Salzsäure. Die wässerige Lösung reagiert sauer. Die Verbindung ist sehr oxydabel und geht, der Luft ausgesetzt, in Aminooxyphenylarsenoxyd über. Die wässerige Lösung der Verbindung ist auch bei vollkommenem Luftausschluss sehr veränderlich.

Diphenylarsinsäure, $(C_6H_5)_2AsO_2H$.

9,3 g Anilin werden in 400 ccm Wasser suspendiert[1]), mit 35 ccm Salzsäure (1,126) in Lösung gebracht und mit 100 ccm n-Natriumnitritlösung diazotiert. Zu der Diazolösung wird unter gutem Rühren eine Lösung von 17 g Phenylarsenoxyd in 180 ccm n-Natronlauge unter Rühren eingetragen. Das Phenylarsenoxyd wird am besten dadurch erhalten, dass Phenylarsinsäure in schwefelsaurer Lösung in Gegenwart von Jodwasserstoff mit schwefliger Säure behandelt wird. Das in Wasser schwer lösliche Phenylarsenoxyd scheidet sich in Form einer weissen Masse aus, welche am besten durch Umkristallisieren aus Aether oder Essigester gereinigt wird. Beim Eintragen der Diazolösung in die phenylarsinsaure Natrium-

[1]) Nach einer Privatmitteilung von Dr. H. Barth, Heidelberg.

lösung entwickelt sich heftig Stickstoff. Bis zur Beendigung der Reaktion werden noch 100 ccm n-Natronlauge innerhalb etwa 2 Stunden zugegeben. Zur Abscheidung der entstandenen Nebenprodukte wird mit Salzsäure bis zur beginnenden schwach kongosauren Reaktion versetzt, mit Tierkohle aufgekocht und heiss filtriert. Nach Abkühlen scheidet sich aus dem Filtrat die Diphenylarsinsäure aus. Die kristallinische Ausscheidung dieses Körpers hängt davon ab, wie weit man die in geringer Menge gebildeten kristallisationshemmenden Nebenprodukte mit Tierkohle entfernt hat. Aus der Mutterlauge kann nach Einengen noch etwas Diphenylarsinsäure gewonnen werden. Zur Reinigung für die Analyse empfiehlt sich aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umzukristallisieren.

Eigenschaften: Diphenylarsinsäure ist in kaltem und heissem Wasser schwer löslich und kristallisiert aus letzterem in farblosen, langen prismatischen Nadeln vom Schmp. 178°. Durch Phosphortrichlorid oder schwefliger Säure und konzentrierter Salzsäure lässt sich die Säure leicht in das Diphenylarsinchlorür überführen, welches als Kampfstoff während des Krieges eine grosse Rolle spielte[1]).

Triphenylarsin, $(C_6H_5)_3 \equiv As$.

Zur Darstellung von Triphenylarsin eignet sich folgende Vorschrift von P. Pfeiffer[2]):

Aus 4,1 g Magnesium und 26 g Brombenzol wird eine absolut ätherische Lösung von Phenylmagnesiumbromid hergestellt. Dieselbe wird allmählich mit 10 g Arsentrichlorid versetzt. Nach einigen Stunden fügt man Wasser hinzu, säuert mit Salzsäure an, hebt die ätherische Schicht ab und äthert die wässerige Flüssigkeit noch einige Male aus. Die vereinigten Aethermengen trocknet man mit Chlorkalzium und lässt sie dann verdunsten, worauf sich das Triphenylarsin schön kristallisiert abscheidet. — Ausbeute 9,5 g (im Maximum).

Eigenschaften: Schöne, grosse rhombische Tafeln vom Schmp. 57°. Die Verbindung siedet im Kohlensäurestrom unzersetzt oberhalb 360°. Sehr leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Vereinigt sich leicht mit Chlor zu Triphenylarsinchlorid, $(C_6H_5)_3AsCl_2$.

Triphenylstibin, $(C_6H_5)_3 \equiv Sb$.

Triphenylantimon.

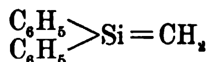
P. Pfeiffer[3]) gibt folgende Vorschrift zur Darstellung von Triphenylstibin: Aus 20 g Brombenzol, 3 g Magnesium und absolutem

[1]) Ber. d. Deutsch. pharm. Gesellsch. **31** (1921) 224.
[2]) Ber. **37** (1904) 4629.
[3]) Ber. **37** (1904) 4621.

Aether wird eine Lösung von Phenylmagnesiumbromid bereitet. Zu derselben fügt man 9 g Antimonchlorid. Dann wird $1^1/_2$ Stunden lang auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt und die erkaltete Lösung portionsweise mit Wasser versetzt. (Zusatz von Mineralsäure veranlasst Komplikationen.) Aus der ätherischen Schicht kristallisieren nach dem Verdunsten im Exsikkator kompakte, durchsichtige, farblose Kristalle von reinem Triphenylstibin. — Ausbeute ungefähr 5,5 g.

Eigenschaften: Farblose, durchsichtige Tafeln vom Schmp. 46—48 °. Lässt sich unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillieren. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, sehr leicht löslich in Aether, Benzol, Ligroin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig schwerer in Alkohol. Verbindet sich direkt mit Halogenen.

Diphenyl-Silizium-Kohlenstoffäthylen,



Die Darstellung dieser Verbindung geschieht in der Weise, dass man nach der Grignardschen Reaktion durch Einwirkung von Magnesiumbrombenzol auf Siliziumtetrachlorid Diphenyldichlorsilikomethan, $(C_6H_5)_2 = SiCl_2$, darstellt, dieses mittels Magnesiumjodmethyl in Diphenylmethylsilizylchlorid $(C_6H_5)_2 = Si(CH_3)Cl$, überführt, daraus das Silikol darstellt und dieses endlich durch Wasserabspaltung in das Aethylen verwandelt.

Nach Schlenk und Renning[1]) gestaltet sich das Verfahren folgendermassen: 50 g Brombenzol (2 Mol.) werden mit 12 g Magnesiumspänen in absolutem Aether in Reaktion gebracht. Wenn sich die Grignardsche Verbindung gebildet hat, lässt man in einer Portion 20 g Siliziumtetrachlorid (1 Mol.) zufliessen. Wenn die lebhafte Reaktion vorüber ist, bleibt die Flüssigkeit noch über Nacht stehen; am andern Tag wird sie noch 1 Stunde lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Zu der wieder erkalteten Lösung fügt man eine ätherische Methylmagnesiumjodidlösung (aus 30 g Jodmethyl) tropfenweise hinzu. Nach 5stündigem Kochen am Rückflusskühler wird mit Eiswasser zersetzt, die ätherische Schicht abgehoben und getrocknet. Dann wird destilliert. Der Hauptteil des nach dem Uebertreiben des Aethers verbleibenden flüssigen Rückstandes geht zwischen 260 und 275 ° über. Dieser durch wenig freies Jod noch rötlich gefärbte Anteil wird mit Natronlauge durchgeschüttelt, wieder mit Aether aufgenommen, getrocknet und wiederum destilliert. Zwischen 266 und 268 ° (bei 720 mm Druck) geht reines Diphenylsilikokohlenstoffäthylen vollkommen farblos über.

[1]) Ann. **394** (1912) 222.

Eigenschaften: Die Verbindung bildet eine farb- und geruchlose Flüssigkeit, welche sich vollkommen unzersetzt destillieren lässt. Ihre Lösung entfärbt weder Brom, noch wird sie von alkalischer Permanganatlösung in der Kälte angegriffen.

Zinntetraphenyl, $(C_6H_5)_4 \equiv Sn$.

Nach Pfeiffer und Schnurmann[1]) erhält man Zinntetraphenyl in befriedigender Ausbeute nach folgender Methode:

20 g Brombenzol werden mit absolutem Aether versetzt, 3 g Magnesiumband hinzugegeben und, sobald sich letzteres (beim Kochen) aufgelöst hat, tropfenweise bei gewöhnlicher Temperatur 5 g Zinntetrachlorid zugefügt. Man kocht dann etwa 2 Stunden lang am Rückflusskühler, oder man lässt etwa 1 Tag lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, zerlegt die entstandene Masse mit Wasser und säuert mit verdünnter Salzsäure an. Der in grosser Menge abgeschiedene weisse, pulvrige, in Aether schwer lösliche Körper wird abfiltriert und auf Ton getrocknet. Er schmilzt bei etwa 192° und besteht der Hauptsache nach aus Tetraphenylzinn. Durch Umkristallisieren aus Pyridin erhält man reines Tetraphenylzinn in Nadeln.

Ausbeute an vollständig reinem Produkt 57% der Theorie.

Eigenschaften: Glänzende, farblose prismatische Nadeln vom Schmp. 220° (nach Polis 225—226°). Siedet oberhalb 420°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in heissem Benzol und Eisessig.

Bleitetraphenyl, $(C_6H_5)_4 \equiv Pb$.

Zur Darstellung von Bleitetraphenyl verfährt man nach Pfeiffer und Truskier[2]) zweckmässig folgendermassen: Man mischt 25 g Brombenzol mit absolutem Aether, gibt dazu 3,1 g Magnesiumband und, sobald letzteres durch Kochen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gelöst ist, bei gewöhnlicher Temperatur in kleinen Portionen 12 g Bleichlorid. Man kocht dann etwa 6 Stunden lang auf dem Wasserbade oder lässt die Mischung unter häufigem Umschütteln 1—2 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, zerlegt das Reaktionsprodukt mit Wasser und säuert mit verdünnter Salzsäure an. Die in grosser Menge abgeschiedene, pulvrige, in Aether schwer lösliche, graue Masse wird abgesaugt und mit Benzol ausgekocht. Beim Abkühlen oder beim Verdunsten des Benzols scheidet sich das Tetraphenylblei in weissen Nadeln ab. Einmaliges Umkristallisieren genügt, um ein völlig reines Produkt zu erhalten.

Ausbeute etwa 6,5 g.

---

[1]) Ber. **37** (1904) 321.
[2]) Ber. **37** (1904) 1126.

Eigenschaften: Weisse Nadeln vom Schmp. 224—225°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, Ligroin und Eisessig, leichter in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Zersetzt sich oberhalb 270°.

Quecksilberdiphenyl, $(C_6H_5)_2{=}Hg$.

I. Darstellung aus Brombenzol und Natriumamalgam.

Nach Dreher und Otto[1]) mischt man Brombenzol mit dem gleichen Volumen Xylol, setzt einen Ueberschuss von teigigem Natriumamalgam zu und erhitzt im Oelbade am Rückflusskühler 12—18 Stunden zum Sieden[2]). Nach Ablauf dieser Zeit ist die Reaktion beendet. Der Kolben enthält dann ausser metallischem Quecksilber und unlöslichem Bromnatrium bereits eine teilweise Ausscheidung von Quecksilberdiphenyl. Man fügt, um dasselbe vollends zu lösen, etwas Benzol hinzu und filtriert dann siedendheiss unter Anwendung eines Heisswassertrichters. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich, wenn sie nicht zu verdünnt war, bereits ein Teil der Verbindung in Kristallen ab. Die Mutterlauge gibt, nachdem man das Lösungsmittel durch Destillation bis 160° entfernt hat, noch eine zweite reichliche, aber weniger reine Menge der Verbindung.

Man reinigt das Produkt durch Pressen zwischen Papier und wiederholtes Umkristallisieren. Anfangs, um einen braunen harzigen Körper zu entfernen, welcher der Verbindung hartnäckig anhängt, benutzt man dazu möglichst wenig heisses Benzol, schliesslich absoluten Alkohol.

II. Darstellung aus Brombenzol und Quecksilberchlorid.

Pfeiffer und Truskier[3]) geben folgende Vorschrift: Aus 25 g Brombenzol und 3,1 g Magnesiumband wird eine ätherische Lösung von Phenylmagnesiumbromid hergestellt; zu derselben setzt man 13 g Quecksilberchlorid. Hat man das Gemenge etwa 1 Stunde lang gekocht, so fügt man Wasser, verdünnte Salzsäure und ausserdem noch Aether hinzu — letzteren, um alles Quecksilberdiphenyl in Lösung zu bringen. Nach dem Trocknen der ätherischen Schicht wird der Aether abdestilliert, worauf das Diphenylquecksilber in weissen Nadeln vom Schmp. 120° zurückbleibt. Einmaliges Umkristallisieren genügt, um ein reines Produkt zu erhalten.

Ausbeute etwa 7,5 g.

---

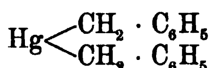
[1]) Ann. **154** (1870) 94.

[2]) Zusatz einer geringen Menge Essigester ($^1/_{10}$ des Gewichtes vom Brombenzol) beschleunigt die Reaktion ausserordentlich, so dass sie schon nach wenigen Stunden beendet ist.

[3]) Ber. **37** (1904) 1127.

Eigenschaften: Weisse, asbestartige, spröde Nadeln vom Schmp. 120° (nach Forster 125—126°). Destilliert weit oberhalb 300° unter teilweiser Zersetzung. Die Verbindung ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform, Benzol, schwerer in Aether und siedendem Alkohol, wenig löslich in kaltem Alkohol.

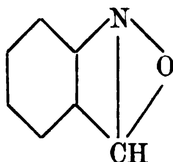
Quecksilberdibenzyl,



Zur Darstellung von Quecksilberdibenzyl werden nach P. Wolff [1]) 3,8 g Magnesium in Spänen mit 20 g Benzylchlorid und 130 g trockenem Aether übergossen. Die Reaktion wird durch etwas Jod eingeleitet; wenn sie beendet ist, werden unter häufigem Umschütteln des Kolbens 21,4 g völlig trockenes, fein zerriebenes Quecksilberchlorid eingetragen. Nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wird der Kolbeninhalt mit Wasser versetzt und verdünnte Schwefelsäure, sowie eine grössere Menge Aether hinzugefügt, um alles gebildete Quecksilberdibenzyl aufzunehmen. Die ätherische Lösung wird abfiltriert, von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, getrocknet und dann zur Hälfte abdestilliert. Es scheidet sich nach kurzem Stehen das Quecksilberdibenzyl in Kristallen aus, die abgesaugt und durch Waschen mit Aether von gleichzeitig gebildetem Dibenzyl befreit werden. Zuletzt kristallisiert man das Quecksilberdibenzyl aus heissem Alkohol um.

Eigenschaften: Lange, spröde, glänzende, weisse Nadeln, die bei 111° schmelzen und sich leicht lösen in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Benzol, schwer in Ligroin und Petroläther. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zerfällt die Verbindung in Quecksilber und Dibenzyl.

Anthranil,



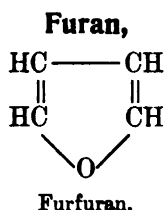
Zur Darstellung von Anthranil löst man nach Friedländer und Henriques [2]) o-Nitrobenzaldehyd in 2—3 Teilen Eisessig und setzt unter gelindem Erwärmen Zinngranalien hinzu. Es tritt eine lebhafte Reaktion ein, so dass sich die Flüssigkeit ohne äussere Wärmezufuhr

[1]) Ber. **46** (1913) 64.
[2]) Ber. **15** (1882) 2105.

durch allmählichen Zusatz von Zinn im Kochen erhalten lässt. Nach Beendigung der Reduktion neutralisiert man mit Soda und leitet Wasserdampf durch die Flüssigkeit. Das Anthranil geht dann als leicht flüchtiges Oel mit über. Die Reduktion verläuft unter den angegebenen Bedingungen glatt und nahezu quantitativ, und das Reaktionsprodukt ist nach einmaliger Wasserdampfdestillation chemisch rein.

Eigenschaften: Farbloses, leicht bewegliches Oel, das bei — 18° noch nicht erstarrt. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heissem; leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Solventien. Es besitzt einen eigentümlichen, zugleich an Pflanzenbasen und an Benzaldehyd erinnernden Geruch. An der Luft und am Licht färbt es sich allmählich braun und verharzt. Bei 210° beginnt es unter starker Zersetzung zu sieden.

Furan,



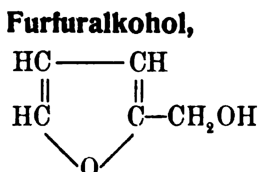
Furfuran.

Man erhitzt nach Freundler[1]) Brenzschleimsäure in zugeschmolzenen Röhren 2 Stunden lang auf 260—275°. Da in den Röhren ein starker Druck entsteht, so darf man nur 6—7 g in jeder Röhre einschliessen. Das Reaktionsprodukt wird unter Anwendung eines gut wirkenden Kühlers destilliert.

Ausbeute quantitativ.

Eigenschaften: Flüssigkeit, die beim Abkühlen erstarrt. Sdp. 31,4—31,6° bei 756 mm Druck. Spez. Gew. 0,9444 bei 15°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Furfuralkohol,



Die Darstellung von Furfuralkohol erfolgt nach E. Erdmann[2]) am besten folgendermassen:

100 g alkoholisch gereinigtes Aetznatron werden in einem Porzellanbecher in 200 ccm Wasser gelöst. Das Gefäss mit der warmen

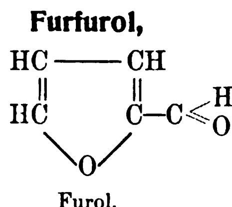
[1]) Compt. rend. **124** (1897) 1159.

[2]) Ber. **35** (1902) 1855.

Lösung wird in Eiswasser gestellt. Sobald die Temperatur auf 35° gesunken ist, lässt man aus einem Tropftrichter 200 ccm frisch destilliertes Furfurol unter gutem Rühren eintropfen. Nach wenigen Minuten beginnt die Abscheidung von brenzschleimsaurem Natrium; die Flüssigkeit verwandelt sich bald in einen dicken, gelblichen Kristallbrei, während die Temperatur auf 40—50° steigt. Man reguliert das Zutropfen des Furfurols so, dass im Laufe von 20 Minuten 200 ccm eingelaufen sind, ohne dass die Temperatur über 50° steigt. Ist alles Furfurol eingetragen, so nimmt man das Gefäss auf dem Eiswasser heraus und setzt das Rühren noch $^1/_4$ Stunde lang fort. Die Temperatur fällt dabei sehr allmählich auf 30°. Man lässt völlig erkalten, fügt 150 ccm Wasser hinzu, sättigt die Lösung mit Kohlensäure und bringt sie in einen Literkolben, welcher in ein 145° heisses Oelbad gesenkt wird. Mit Wasserdampf werden 1500 ccm Destillat abgeblasen. Aus letzterem wird durch Auflösen der halben Gewichtsmenge Kaliumkarbonat der grösste Teil des Furfuralkohols ausgesalzen; ein Rest kann noch durch Ausschütteln mit Aether daraus gewonnen werden. Das Rohöl (127 g) wird mit dem halben Volumen gesättigter Natriumbisulfitlösung geschüttelt, die obere Schicht nach erfolgter Klärung abgehoben, mit festem Kaliumkarbonat behandelt, filtriert und aus dem Wasserbade bei 18 mm Druck destilliert. Ein geringer Vorlauf, hauptsächlich Wasser, wird gesondert aufgefangen; dann stellt sich das Thermometer auf 80° ein, und der Furfuralkohol geht bei dieser Temperatur völlig konstant bis zum letzten Tropfen als wasserhelle Flüssigkeit über. — Ausbeute 103 g (87% der Theorie).

Eigenschaften: Wasserhelle Flüssigkeit von schwachem, charakteristischem Geruch. Sdp. 170—171° bei 758 mm Druck, 80° bei 18 mm, 68—69° bei 10 mm. In reinem, trockenem Zustand bei Luftabschluss vollkommen haltbar. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Die wässerige Lösung ist nicht haltbar. Der Alkohol ist sehr empfindlich gegen Mineralsäure. Konzentrierte Salzsäure zersetzt ihn sofort in der Kälte unter totaler Verharzung.

Furfurol,



Furol.

Zur Darstellung von Furfurol werden nach Schwanert[1]) 100 Teile Kleie mit einem Gemisch von 100 Teilen konzentrierter Schwefel-

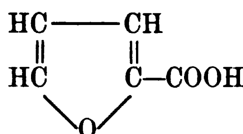
[1]) Ann. **116** (1860) 258.

säure und 300 Teilen Wasser vermengt. Die Flüssigkeit wird dann soweit abgedampft, bis die Menge des Destillats gleich ist derjenigen des angewandten Wassers. Dabei tritt zuletzt eine starke Entwicklung von schwefliger Säure auf. Das wässerige Destillat wird mit Soda neutralisiert, dann mit Kochsalz gesättigt und auf etwa $^2/_3$ eingedampft. Das erhaltene Destillat wird wiederum mit Kochsalz gesättigt und dann mit Aether extrahiert. Der Aether hinterlässt beim Verdampfen das Furfurol als gefärbtes Oel, das durch Destillation gereinigt wird.

Ausbeute 2,5—3,5 % der angewandten Menge Kleie.

Eigenschaften: Aehnlich wie Benzaldehyd und Zimtaldehyd riechende Flüssigkeit vom Sdp. 161°. Spez. Gew. 1,1594 bei 20°. Löslich in 11 Teilen Wasser bei 13°.

Brenzschleimsäure,



α-Furankarbonsäure; Pyromukonsäure.

Nach Freundler[1]) verfährt man am besten so, dass man 100 g Furfurol zu je 20 g mit je einer Lösung von 60 g Aetzkali in 800 ccm Wasser und mit einigen Eisstückchen versetzt und dann je 900 g 3proz. Permanganatlösung hinzufügt. Nach einigen Stunden wird zum Sieden erhitzt, filtriert, eingedampft, die eingedampfte Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt und die Brenzschleimsäure mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Aethers hinterbleibt die Säure.

Ausbeute ca. 81% der Theorie.

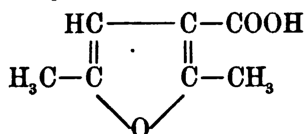
Ganz rein erhält man die Säure nach Volhard[2]) am leichtesten durch Sublimation im Vakuum in einem Luftstrom. Man bringt die rohe Säure zwischen Asbestpfropfen in ein Glasrohr, welches in einem Luftbade erhitzt wird. Das eine Ende des Rohres steht mit einer Vorlage und der Luftpumpe in Verbindung, während das andere Ende ein mit Quetschhahn versehenes Röhrchen trägt, durch welches man trockene Luft eintreten lässt. Unter 50—60 mm Druck sublimiert die Säure leicht bei 130—140° in langen weissen Nadeln.

Eigenschaften: Farblose Nadeln oder Blätter vom Schmp. 132—134°. Sdp. 230—232°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. 100 Teile Wasser von 0° lösen 2,7 Teile, bei 100° 25 Teile.

[1]) Bull. soc. chim. (3) **17** (1896) 609.

[2]) Ann. **261** (1891) 380.

2,5-Dimethylfuran-3-Karbonsäure,



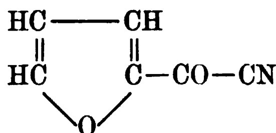
Pyrotritarsäure; Uvinsäure.

Nach Böttinger[1]) wird das Gemisch von 1 Teil Brenztraubensäure, 1 Teil trockenem Natriumazetat und 2 Teilen Essigsäureanhydrid 3 Stunden auf 140° erhitzt, das dunkle Reaktionsprodukt in Wasser gegossen und die gelb gefärbte Flüssigkeit, auf der viel Oel schwimmt, so lange mit Soda gekocht, bis das Oel verschwunden ist. Die Flüssigkeit wird hierauf mit Schwefelsäure angesäuert, worauf sich die Dimethylfurankarbonsäure ausscheidet.

Ausbeute 20% und mehr vom Gewicht der Brenztraubensäure.

Eigenschaften: Nadeln (aus heissem Wasser) oder kurze dicke Säulen (aus Aether). Schmp. 135°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sublimiert schon unterhalb des Schmelzpunktes. Löslich in 400 Teilen siedendem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser. Leicht löslich in Alkohol, noch leichter in Aether.

Furoylameisensäurenitril,



Furoylzyanid.

Man verfährt nach E. Fischer und F. Brauns[2]) folgendermassen: 38 g Brenzschleimsäurechlorid (aus Brenzschleimsäure und Thionylchlorid bereitet) werden in 200 ccm reinem trockenem Aether gelöst, mit 10 g wasserfreier Blausäure versetzt und zu der durch Eis gekühlten Lösung 30 g Pyridin tropfenweise zugegeben. Die Flüssigkeit trübt sich bei Zusatz des Pyridins, färbt sich gelb und scheidet bald Kristalle von salzsaurem Pyridin ab. Nach Beendigung des Pyridinzusatzes lässt man noch $^1/_2$ Stunde stehen, giesst dann die ätherische Lösung vom Niederschlag ab, schüttelt sie zur Entfernung von überschüssigem Pyridin 2mal mit stark verdünnter Salzsäure, zum Schluss noch einmal mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und verdampft den Aether unter vermindertem Druck. Das zurückbleibende gelbbraune Oel,

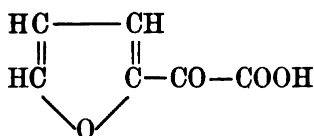
[1]) Ber. **13** (1880) 1969.
[2]) Ber. **46** (1913) 893.

welches bei niederer Temperatur erstarrt, wird sofort bei geringem Druck destilliert. Bei 0,15 mm geht gegen 32° eine farblose Flüssigkeit über, die in der Vorlage kristallisiert. Diese kleinkristallinische Masse verwandelt sich nach kurzer Zeit in schöne, grosse, wasserhelle, meist sechseckige Tafeln.

Ausbeute 21 g (60% der Theorie).

Eigenschaften: Farblose Kristalle, welche bei 25° zu einem stark lichtbrechenden Oel schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigester, Chloroform und Benzol. Kann aus der Lösung in warmem Ligroin bei darauffolgender guter Abkühlung wieder kristallisiert erhalten werden.

Furoylameisensäure,



Nach E. Fischer und F. Brauns[1]) werden 15 g Furoylzyanid in 100 g Salzsäure (spez. Gew. 1,19) durch Schütteln gelöst und 24 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Die Lösung färbt sich dabei rotbraun und scheidet viel Ammoniumchlorid ab. Man verdünnt mit 100 ccm Wasser und extrahiert wiederholt mit Aether. Beim Verdampfen bleibt die Säure als schwach gelbbraunes Pulver zurück. Da sie wegen ihrer leichten Löslichkeit in Wasser nur langsam ausgeäthert wird, so kann man, um den Rest noch zu gewinnen, die salzsaure Lösung unter 15—20 mm Druck zur Trockene verdampfen und den braunen Rückstand nochmals ausäthern.

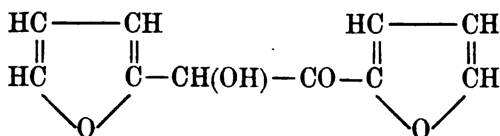
Die Gesamtausbeute beträgt etwa 13 g (75% der Theorie).

Zur Reinigung wird die Säure in Essigester mit Tierkohle gekocht, das Filtrat mit Petroläther bis zur Trübung versetzt und in einer Kältemischung abgekühlt. Die Säure fällt dabei in farblosen, sehr feinen mikroskopischen Nädelchen aus. Bei langsamem Verdunsten erhält man ziemlich grosse, vielfach warzenförmig verwachsene Nadeln.

Eigenschaften: Farblose Nadeln, die gegen 89° zu sintern beginnen und bei 94—95° schmelzen. Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Aether. In warmem Benzol und Toluol löst sich die Säure leicht und kristallisiert daraus beim Erkalten. Bei höherer Temperatur zersetzt sie sich zum grösseren Teil.

[1]) Ber. **43** (1913) 894.

Furoin,



Nach E. Fischer[1]) werden 40 Teile Furfurol in 30 Teilen Alkohol und 80 Teilen Wasser gelöst und mit 4 Teilen Zyankalium (95proz.) 30 bis 40 Minuten am Rückflusskühler gekocht. Die Flüssigkeit färbt sich rotbraun und scheidet beim Erkalten eine rötlich gefärbte Kristallmasse ab. Dieselbe wird nach dem Filtrieren und Auswaschen mit Wasser zur Entfernung der farbigen Produkte wiederholt mit kleinen Mengen kalten Alkohols angerührt und jedesmal durch Absaugen von der dunkelbraunen Mutterlauge befreit.

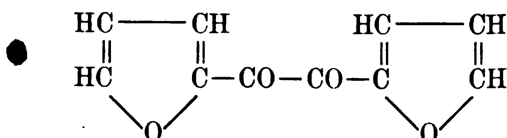
Es bleibt schliesslich eine schwach gelbe Masse, welche zwischen Fliesspapier gepresst und in wenig siedendem Toluol gelöst wird. Versetzt man die Lösung mit dem gleichen Volumen Alkohol, so scheidet sich das Furoin beim Erkalten fast vollständig in wenig gefärbten Kristallen ab.

Ausbeute ca. 25% des angewandten Furfurols.

Die letzten Spuren des gelben Farbstoffes, welcher den Kristallen hartnäckig anhaftet, lassen sich durch Umkristallisieren schwer entfernen. Man destilliert das Präparat, wenn man es in ganz reiner Form benötigt, in einem Kohlensäurestrom und kristallisiert dann nochmals aus einem Gemisch von Toluol und Wasser um.

Eigenschaften: Feine Prismen, die bei 135° schmelzen. Destilliert bei Luftabschluss unzersetzt. Schwer löslich in heissem Wasser und Aether, viel leichter in warmem Alkohol, noch leichter in Toluol. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit blaugrüner Farbe, die beim Erwärmen in Braunrot übergeht.

Furil,



Nach E. Fischer[2]) wird 1 Teil Furoin in 12 Teilen heissem Alkohol gelöst und die beim raschen Erkalten abgeschiedene feine Kristallmasse durch Zusatz von möglichst wenig Natronlauge abermals in

[1]) Ann. **211** (1882) 218.
[2]) Ann. **211** (1882) 221.

Lösung gebracht. Die schön gefärbte Flüssigkeit versetzt man mit dem gleichen Volumen Wasser, kühlt auf 0° ab und leitet durch dieselbe einen kräftigen Luftstrom, bis die grünblaue Farbe vollständig in ein schmutziges Braun übergegangen ist. Der grösste Teil des Furils scheidet sich hiebei in feinen Nadeln ab; den Rest fällt man nach Beendigung der Oxydation mit Wasser.

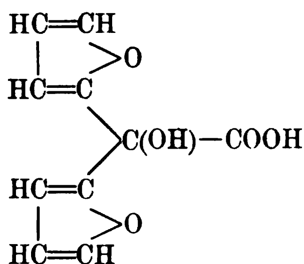
Das grünlich gefärbte Rohprodukt wird filtriert, mit Wasser gut gewaschen und aus siedendem Alkohol umkristallisiert.

Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Ein geringer Verlust entsteht durch die sekundäre Wirkung des Alkalis auf das schon gebildete Furil. Derselbe ist um so bedeutender, je grösser die Menge des Natrons und je höher die Temperatur der Flüssigkeit war.

Eigenschaften: Goldgelbe Nadeln vom Schmp. 162°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, fast unlöslich in Wasser. Sehr leicht löslich in Chloroform.

Furilsäure,



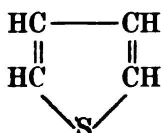
Nach E. Fischer[1]) wird 1 Teil fein zerriebenes Furil in 25 Teilen 15proz. Kalilauge bei etwa 80° gelöst, die dunkelbraune Flüssigkeit stark abgekühlt und vorsichtig mit kalter verdünnter Schwefelsäure übersättigt. Dabei scheidet sich ein dunkelbraunes Harz ab. Die rasch filtrierte, gelb gefärbte Lösung wird sofort mit reinem Aether ausgeschüttelt, der Extrakt durch vorsichtiges Abdampfen stark konzentriert und mit niedrig siedendem Ligroin vermischt, wodurch abermals ein dunkles Harz abgeschieden wird. Lässt man jetzt die filtrierte, schwach gelbe Lösung in einem kräftigen Strom von trockener Luft ohne Zufuhr von Wärme verdunsten, so scheidet sich die Furilsäure in anfangs fast farblosen, später bräunlich gefärbten Nadeln ab.

Eigenschaften: Feine Nadeln. Sehr unbeständig, besonders in feuchtem Zustand. Zersetzt sich bei 100° vollständig. Ziemlich schwer

[1]) Ann. **211** (1882) 222.

löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung bräunt sich schon bei 0° und scheidet im Lauf von einigen Stunden ein dunkles Harz ab; augenblicklich erfolgt dieselbe Zersetzung in der Siedehitze.

Thiophen,



Für eine von Volhard und Erdmann[1]) stammende Methode, bei welcher Natriumsuccinat mit Schwefelphosphor erhitzt wird, empfiehlt H. Erdmann[2]) folgende Ausführungsform:

Zur Darstellung von trockenem bernsteinsaurem Natron werden 1210 g Kristallsoda in 2 Liter Wasser in einer Porzellanschale gelöst und unter Umrühren 500 g Bernsteinsäure eingetragen. Die nach dem Wegkochen der Kohlensäure neutral reagierende Flüssigkeit wird zur Trockene gedampft und die sehr harte Masse von Natriumsuccinat fein gepulvert. Um bei dieser Operation nicht durch den die Atmungsorgane heftig angreifenden Staub belästigt zu werden, befeuchtet man das Salz mit einigen Tropfen Alkohol. Dann wird das Succinat sehr sorgfältig bei 140° getrocknet.

Zur Darstellung im kleinen mischt man von dem nicht mehr zusammenbackenden staubigen Pulver 150 g mit 200 g fein zerriebenem Phosphortrisulfid und gibt das Gemisch in eine Retorte, welche davon höchstens zur Hälfte gefüllt sein darf. Die Retorte verbindet man mit einem sehr langen Kühler; an diesen schliesst sich eine Vorlage an, welche durch Kältemischung gekühlt ist. Die Vorlage ist verbunden mit 2 Absorptionsflaschen, welche verdünnte Natronlauge enthalten. Von hier geht ein Abzugsrohr in einen gut wirkenden Schornstein oder in die untere Oeffnung eines Bunsenbrenners. Erhitzt man nun das in der Retorte befindliche Gemenge auf dem Gasofen, so beginnt sehr bald die Reaktion unter Aufblähen der Masse, Dunkelfärbung und lebhafter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Weiteres Erhitzen ist jetzt überflüssig. Das gebildete Thiophen destilliert von selbst und den Verlauf der Reaktion kann man bei gut schliessenden Apparaten an dem Gasstrom in der vorgelegten Waschflasche leicht erkennen. Die in der Vorlage angesammelte, heftig riechende Flüssigkeit wird zunächst aus dem

[1]) Ber. **18** (1885) 454; s. auch Ann. **403** (1914) 1.

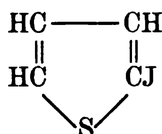
[2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

Wasserbade abdestilliert, dann mit Natronlauge gewaschen, mit grob zerstossenem Aetzkali getrocknet und über Natrium destilliert.

Die Ausbeute beträgt 20—25 g.

Eigenschaften: Wasserhelle, sehr leicht bewegliche Flüssigkeit von brennendem Geschmack, welche bei 83—84° siedet. Spez. Gew. 1,0705 bei 15°. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Aether, Benzol, Petroläther und Chloroform.

2-Jodthiophen,

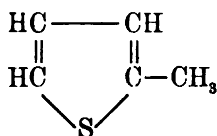


Man gibt nach Thyssen[1]) zu etwa 40 g gelbem Quecksilberoxyd und 25 g reinem Thiophen ohne Anwendung eines Verdünnungsmittels allmählich die berechnete Menge Jod zu. Anfangs tritt heftige Reaktion ein, und man tut gut daran, den Kolben mit einem weiten Steigrohr zu versehen, durch welches man das Jod einführt. Nachdem man alles Jod zugesetzt hat, saugt man vom Quecksilberoxyd ab, schüttelt mehrmals mit Aether aus und destilliert nach Verdunsten des Aethers die vereinigten Filtrate im Vakuum. Das in Aether etwas lösliche Jodquecksilber stört bei einer solchen Vakuumdestillation nicht. Bei 15 mm Druck geht das Jodthiophen konstant bei 73° als wasserhelles Oel über.

Ausbeute 40 g (64% der Theorie).

Eigenschaften: Wasserhelles Oel vom Sdp. 182°. Im Dunkeln beständig. Gleicht ganz dem Jodbenzol.

2-Methylthiophen,



α-Thiotolen.

Nach V. Meyer und Kreis[2]) wird 2-Methylthiophen nach der Fittigschen Kondensationsmethode vollkommen analog dem Aethylthiophen (s. dort) dargestellt. Die Reaktion nimmt hier aber einen viel

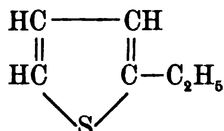
[1]) J. prakt. Chem. (2) **65** (1902) 6.
[2]) Ber. **17** (1884) 1560.

langsameren Verlauf (bei einem Versuch verstrichen 9 Tage bis zum Eintreten der Reaktion, welche aber dann rasch zu Ende ging).

Die Ausbeute ist gut.

Eigenschaften: Farbloses Oel vom Sdp. 110—112°. Spez. Gew. 1,019.

2-Aethylthiophen,



Zur Darstellung von Aethylthiophen geht man nach Steinkopf und Schubart[1]) von Azetothienon aus. Dieses gewinnt man auf folgende Weise[2]):

50 g über Natrium destilliertes Thiophen, 57 g Azetylchlorid und 1 g Phosphorpentoxyd werden im Oelbade am Rückflusskühler zunächst 14 Stunden auf 98° erhitzt und dann die Temperatur von Stunde zu Stunde um 5—10° erhöht bis zu einer Höchsttemperatur von 130°. Die Reaktionsmasse wird in verdünnte Sodalösung gegeben und mit Wasserdampf etwas Thiophen und das Azetothienon übergetrieben, getrennt, getrocknet und im Vakuum destilliert. Ausbeute 39 g Azetothienon, 52% der Theorie. Sdp. 94,5—96,5° 13 mm.

Durch Reduktion erhält man daraus das Aethylthiophen auf folgende Weise: 2-Azetothienon wird mit amalgamierten Zinkspänen (hergestellt durch einstündiges Stehenlassen derselben über der doppelten Gewichtsmenge 5proz. Sublimatlösung) und Salzsäure 1:1, im Mengenverhältnis von z. B. 15 g Keton, 75 g Zink und 200 ccm Salzsäure, unter Rückfluss im Oel- oder Wasserbade bis zur lebhaften Wasserstoffentwicklung erhitzt, die schon bei etwa 60—70° eintritt. Bei zu heftiger Reaktion wird die Erwärmung etwas unterbrochen. Hiebei tritt Schwefelwasserstoffentwicklung auf. Das Erwärmen wird etwa 16—20 Stunden fortgesetzt; ein Zeichen für die Beendigung der Reaktion ist es, wenn sich das zuerst als schweres Oel am Boden befindliche Keton als leichtere Schicht über der Salzsäure angesammelt hat. Zweckmässig werden während der Reduktion von Zeit zu Zeit kleine Mengen Salzsäure zugefügt.

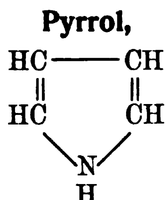
Nun wird der ganze Kolbeninhalt ausgeäthert, die Aetherlösung mit Soda gewaschen, der Aether verjagt und der Rückstand mit Wasser-

[1]) Ann. **424** (1921) 20.
[2]) Ann. **413** (1917) 347.

dampf destilliert. Dieses Destillat wird wieder in Aether aufgenommen, getrocknet, Aether verdampft und der Rückstand rektifiziert. Ausser dem bei 132—138 ° siedenden 2-Aethylthiophen sind stets noch höher siedende Anteile vorhanden.

Ausbeute 34% der Theorie.

Pyrrol,

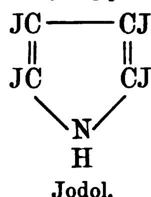


Pyrrol wird aus dem Knochenöl gewonnen. Eine ergiebige synthetische Darstellungsmethode, deren präparative Ausführung lohnend wäre, kennt man nicht.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 130—131 ° (Thermometer im Dampf). Spez. Gew. 0,9752 bei 12,5 °. Riecht chloroformartig, hinterher etwas beissend. Färbt sich an der Luft rasch gelb und allmählich dunkelbraun. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich langsam in Säuren; beim Erwärmen mit verdünnten Säuren tritt unter Abspaltung von Ammoniak sofort Bildung von Pyrrolrot ein.

Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan färbt sich in Pyrroldampf blassrot, nach einiger Zeit intensiv karminrot.

Tetrajodpyrrol,



Jodol.

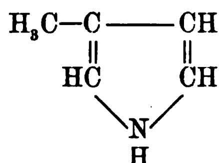
Man löst nach Ciamician und Silber [1]) 2 g Pyrrol in ca. 300 ccm Wasser, das mit wenig Kalilauge versetzt ist, und lässt aus einem Tropftrichter eine Lösung von 30 g Jod in Jodkalium allmählich unter häufigem Umschütteln zufliessen. Der Kolbeninhalt färbt sich auf Zugabe der ersten Tropfen Jodlösung stark dunkel, und es entsteht nach und nach ein schmutzig blaugrüner Niederschlag, während nach Zugabe der gesamten Jodlösung die über der Ausscheidung stehende Flüssigkeit erbsengrün gefärbt ist. Der blaugrüne Niederschlag wird

[1]) Ber. 18 (1885) 1766.

filtriert, mit Wasser gewaschen, in heissem Alkohol gelöst und unter Zugabe von Tierkohle einige Zeit gekocht. Das gelbbraune Filtrat, mit Wasser versetzt, lässt einen voluminösen, flockigen, gelblich gefärbten Niederschlag fallen, der von der Flüssigkeit getrennt und nochmals aus verdünntem heissem Alkohol umkristallisiert wird.

Eigenschaften: Hellgelbe mikroskopische Nadeln. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 140—150°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in heissem Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Aether.

4-Methylpyrrol,



Nach Piloty und Hirsch[1]) erhält man 4-Methylpyrrol dadurch, dass man 4-Methylpyrrol-2,3-dikarbonestersäure (s. dort) verseift, wobei sie unter gleichzeitiger Kohlensäureabspaltung zur Methylpyrrolmonokarbonsäure wird. Letztere lässt sich dann durch einfaches Erhitzen in Methylpyrrol überführen.

Die genannte Estersäure wird mit überschüssiger 20proz. Kalilauge 20 Stunden lang gekocht. Die kalte alkalische Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei ein Teil des gebildeten Verseifungsproduktes (4-Methylpyrrol-2,3-monokarbonsäure) ausfällt. Der Rest wird durch Extraktion mit Aether gewonnen. Aus der konzentrierten Lösung wird die Säure in Form von nahezu farblosen Flocken erhalten (Schmp. 149°).

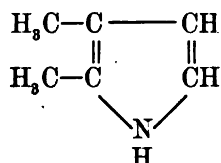
Diese Monokarbonsäure wird in Pastillen von etwa 1 g zusammengepresst und im Metallbade in einem Fraktionierkölbchen unter Durchleiten von Kohlensäure erhitzt. Bei etwa 150° schmilzt sie unter lebhafter Kohlensäureentwicklung; das Pyrrol destilliert im Kohlensäurestrom völlig farblos über und es hinterbleibt eine geringe Menge eines nahezu schwarzen Rückstandes. Das überdestillierte 4-Methylpyrrol wird in wenig Aether aufgenommen, die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum fraktioniert.

Eigenschaften: Farbloses Oel von merkwürdigem, an Indol erinnerndem Geruch. Sdp. 45° bei 11 mm Druck.

---

[1]) Ann. **395** (1913) 72.

4,5-Dimethylpyrrol,



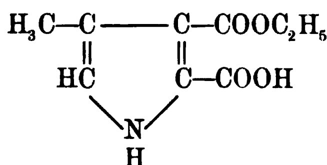
4,5-Dimethylpyrrol wird nach Piloty und Hirsch[1]) durch Verseifung der 4,5-Dimethylpyrrol-2,3-dikarbonestersäure (s. dort) und schrittweise Abspaltung der beiden Karboxylgruppen erhalten.

Man verseift die genannte Estersäure durch 20stündiges Kochen mit überschüssiger 20proz. Kalilauge, säuert die Lösung vorsichtig an und äthert die Lösung aus. Da die Verseifung der Estersäure unter gleichzeitiger Abspaltung eines Moleküls Kohlensäure erfolgt, stellt das aus dem Aether isolierbare Produkt 4,5-Dimethylpyrrol-2,3-monokarbonsäure dar. Durch Umkristallisieren aus Aether-Petroläther kann diese Säure gereinigt werden; sie scheidet sich dabei flockig aus und bleibt auch nach mehrmaligem Umkristallisieren schwach rosarot gefärbt (Schmp. 188 °).

Die Abspaltung der zweiten Karboxylgruppe wird durch Erhitzen der Monokarbonsäure im Kohlensäurestrom auf 190—195 ° ausgeführt. Das farblos überdestillierende Oel wird im Vakuum rektifiziert.

Eigenschaften: Farblose, ähnlich wie 4-Methylpyrrol riechendes Oel, das konstant bei 62 ° unter 11 mm Druck siedet. Liefert mit feuchtätherischer Pikrinsäure nach längerem Stehen in der Kälte ein Pikrat (verfilzte, biegsame Nädelchen aus Alkohol) vom Schmp. 146,5 °.

4-Methylpyrrol-2,3-dikarbonestersäure,



Nach Piloty und Hirsch[2]) werden 19 g Oxalessigester in einer Auflösung von 16 g Aetzkali in 60 ccm Wasser gelöst, mit 11 g Amidoazetonchlorhydrat versetzt und einige Tage stehen gelassen. Dann wird

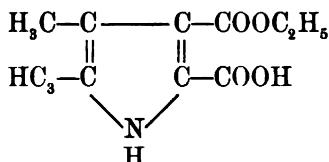
[1]) Ann. **395** (1913) 73.
[2]) Ann. **395** (1913) 79.

durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure in der Eiskälte die Estersäure ausgefällt; man filtriert ab und wäscht mit Wasser aus.

Ausbeute 2—3 g.

Eigenschaften: Farblose, derbe, monokline Prismen (aus Alkohol) vom Schmp. 196°. Schwer löslich in Wasser und Aether, leichter in Alkohol.

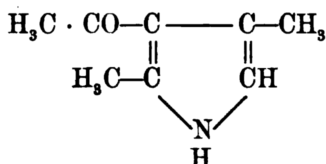
4,5-Dimethylpyrrol-2,3-dikarbonestersäure,



Nach Piloty und Hirsch[1]) löst man 19 g Oxalessigester und 12,5 g salzsaures Amidobutanon in überschüssiger Kalilauge und lässt die Flüssigkeit mehrere Tage stehen. Zur Entfernung des in ziemlich beträchtlichen Mengen gebildeten Tetramethylpyrazins wird die Lösung vor der weiteren Verarbeitung ausgeäthert und dann die Estersäure durch vorsichtiges Ansäuern der alkalischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure in der Eiskälte ausgefällt. Man kristallisiert das Produkt aus Alkohol um.

Eigenschaften: Kurze, abgestumpfte, rein weisse Prismen, die bei 201° unter Kohlendioxydabspaltung schmelzen.

3,5-Dimethyl-4-azetylpyrrol,



Nach Knorr und Lange[2]) werden 10 g Azetylazeton und 8,7 g Isonitrosoazeton in essigsaurer Lösung in der beim 3-Phenyl-5-methylpyrrol-4-karbonsäureester beschriebenen Weise mit 20 g Zinkstaub reduziert. Beim Verdünnen der essigsauren Lösung mit kaltem Wasser fällt das Pyrrolderivat zum Teil aus; die Abscheidung wird aber beim Neutralisieren mit Natronlauge noch vermehrt. Zur Reinigung wird die Verbindung aus Aethyl- oder Methylalkohol umkristallisiert.

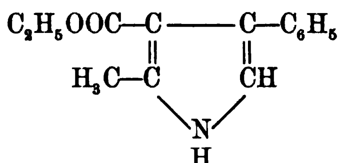
Eigenschaften: Kristalle vom Schmp. 137°.

---

[1]) Ann. **395** (1913) 72.

[2]) Ber. **35** (1902) 3007.

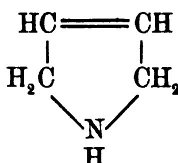
3-Phenyl-5-methylpyrrol-4-karbonsäureester,



Nach L. Knorr und Lange[1]) werden in eine Auflösung von 13 g Azetessigester und 14,9 g Nitrosoazetophenon in 100 g 75proz. Eisessig allmählich 20 g Zinkstaub eingetragen. Da anfangs die Reaktion unter starker Wärmeentwicklung verläuft, wird zunächst mit Brunnenwasser gekühlt. Später wird das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade erwärmt und schliesslich über freier Flamme aufgekocht. Die dunkelgefärbte Lösung wird vom unverbrauchten Zink abgesaugt und in Wasser hineinfiltriert. Hiebei scheidet sich das Pyrrolderivat zum grössten Teil ölig ab. Zu seiner Isolierung wird die essigsaure Lösung mit verdünnter Natronlauge neutralisiert und ausgeäthert. Aus der trockenen Aetherlösung hinterbleibt das Pyrrolderivat als braunes Oel, welches durch Einbringen in eine Kältemischung zum Erstarren gebracht werden kann. Rohausbeute 12 g. Durch Umkristallisieren aus Benzol werden 10 g analysenreine Substanz erhalten.

Eigenschaften: Kristalle vom Schmp. 105°. Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Pyrrolin,



Nach Knorr, Rabe und Jacobi[2]) führt man die Reduktion von Pyrrol zu Pyrrolin zweckmässig in folgender Weise aus:

Man lässt in ein Gemisch von 20 g Zinkstaub und 50 ccm 20proz. Salzsäure 5 g Pyrrol eintropfen und setzt dann allmählich noch 30 bis 40 ccm rauchende Salzsäure zu. Während der ganzen Operation schüttelt man das Reaktionsgemisch kräftig und trägt dafür Sorge, dass die Temperatur nicht über 20—25° steigt. Nach ca. $1^1/_2$ Stunden ist die

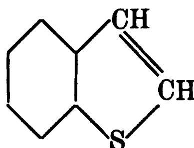
[1]) Ber. **35** (1902) 3003.
[2]) Ber. **34** (1901) 3497.

Reduktion beendet. Aus der mit Alkali übersättigten Reaktionsflüssigkeit wird die Base mit Wasserdampf abgeblasen, worauf man das neutralisierte Destillat verdampft. Der mit Kalilauge (1:1) versetzte Rückstand wird zunächst am Rückflusskühler erhitzt, um das bei der Reduktion als Nebenprodukt entstandene Ammoniak abzutreiben, die Base dann abdestilliert, das Destillat mit festem Aetzkali und schliesslich mit Bariumoxyd scharf getrocknet. Das Produkt wird schliesslich rektifiziert.

Ausbeute ca. 18%.

Eigenschaften: Sehr leicht flüchtige, farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom Sdp. 90° (Thermometer im Dampf) bei 748 mm Druck. Zieht begierig Wasser an und ist nur schwer von den letzten Spuren Wasser zu befreien.

Thionaphthen,



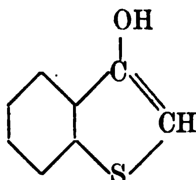
Thionaphthen wird nach Bezdrik, Friedländer und Königer[1]) leicht durch Reduktion von β-Oxythionaphthen in saurer Lösung erhalten.

Oxythionaphthen oder das Natriumsalz der Oxythionaphthenkarbonsäure wird in 10—15 Teilen Eisessig gelöst und mit einem Ueberschuss von Zinkstaub ca. 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Reduktion kann durch Zugabe kleiner Mengen Salzsäure beschleunigt werden. Man übersättigt hierauf mit konzentrierter Natronlauge und destilliert mit Wasserdampf. Etwa unangegriffenes Oxythionaphthen bleibt in der alkalischen Lösung, während Thionaphthen mit den Wasserdämpfen ausserordentlich leicht übergeht und beim Erkalten zu einer festen kristallinischen Masse erstarrt. Durch Aufstreichen auf gekühlte Tonplatten erhält man die Verbindung sofort ganz rein.

Eigenschaften: Kristallinische Masse vom Schmp. 32°; Sdp. 221—222°. Riecht ganz ähnlich dem Naphthalin. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. In konzentrierter Schwefelsäure löslich mit kirschroter Farbe, die beim Erwärmen unter Bildung einer Sulfosäure fast vollständig verschwindet.

[1]) Per. **41** (1908) 231.

3-Oxythionaphthen,



Thioindoxyl.

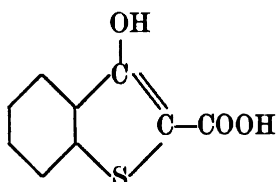
Zur Darstellung von Oxythionaphthen kann man nach Friedländer [1]) ausgehen von der Phenylthioglykolkarbonsäure (s. unter Oxythionaphthenkarbonsäure) oder von der Oxythionaphthenkarbonsäure.

In ersterem Fall erhitzt man Phenylthioglykolkarbonsäure mit Essigsäureanhydrid, wobei lebhafte Kohlensäureentwicklung erfolgt. Man behandelt das Reaktionsprodukt dann mit heisser Natronlauge, kocht kurze Zeit zur Verseifung der entstandenen Azetylverbindung, säuert mit Schwefelsäure wieder an und destilliert das gebildete Oxythionaphthen mit überhitztem Wasserdampf ab.

Noch einfacher ist die Darstellung aus Oxythionaphthenkarbonsäure, die man nur mit Wasser zu kochen braucht, um dann mit überhitztem Wasserdampf das Oxythionaphthen übertreiben zu können.

Eigenschaften: Lange farblose Nadeln (aus heissem Wasser) vom Schmp. 71°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Petroläthers, der sich zum Umkristallisieren eignet.

3-Oxythionaphthen-2-karbonsäure,



Oxythionaphthenkarbonsäure kann ohne Schwierigkeiten aus Anthranilsäure über die Phenylthioglykolkarbonsäure, $C_6H_4<^{COOH}_{S—CH_2COOH}$, erhalten werden.

Nach Friedländer [2]) verfährt man folgendermassen:

Eine aus 14,7 g Anthranilsäure, 22 ccm konzentrierter Salzsäure und 7 g Natriumnitrit in üblicher Weise dargestellte konzentrierte Lösung von Diazobenzoesäure wird in eine Lösung von 10 g Thioglykolsäure

[1]) Ann. **351** (1907) 408.
[2]) Ann. **351** (1907) 405.

($HS \cdot CH_2 \cdot COOH$) in etwa 50 g Wasser eingetragen. Nach kurzer Zeit erfolgt beim Reiben mit einem Glasstab, schneller auf Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure, die Abscheidung eines eigelben, voluminösen, kristallinischen Niederschlages, der abfiltriert, gewaschen und auf Ton getrocknet die fast ganz reine Thioglykolsäureverbindung darstellt. Dieselbe ist nur sehr wenig explosiv.

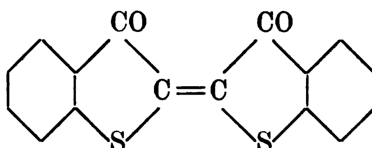
Ausbeute 87% der Theorie.

Zur Umwandlung der Diazoverbindung in Phenylthioglykolsäure wird dieselbe einfach mit Wasser (nicht mit verdünnter Mineralsäure) gekocht, wobei in fast quantitativer Ausbeute die Umwandlung sich vollzieht. Das Reaktionsprodukt kann aus Essigester umkristallisiert werden (kleine Nadeln vom Schmp. 216—217°).

Die Ueberführung in Oxythionaphthensäure geschieht dadurch, dass man die Phenylthioglykolkarbonsäure mit der etwa 4—5fachen Menge Aetznatron und etwas Wasser unter Rühren während einer Stunde auf 150—160° erhitzt, bis die Farbstoffbildung einer mit Wasser gelösten Probe bei Zusatz von Ferrizyankalium nicht mehr zunimmt. Beim Zufügen von nicht zu viel Wasser zur Schmelze bleibt zunächst das auch in heisser Natronlauge fast unlösliche Natronsalz der Thionaphthenkarbonsäure als schwerer, körnig kristallinischer Niederschlag zurück. Man löst denselben in Wasser und fällt die Säure unter Vermeidung jeder Erwärmung mit Salzsäure als flockigen, weissen Niederschlag aus.

Eigenschaften: Die freie Oxythionaphthenkarbonsäure ist sehr unbeständig und verliert Kohlensäure schon beim Trocknen oder beim Kochen mit Wasser. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig.

Thioindigorot,



Zur Darstellung von Thioindigorot versetzt man nach Friedländer[1]) eine alkalische Lösung von Oxythionaphthenkarbonsäure mit Ferrizyankalium. Es scheiden sich aus der Lösung karminrote Flocken eines in Wasser ganz unlöslichen Niederschlages aus. Durch allmählichen Zusatz des Oxydationsmittels lässt sich der Punkt scharf treffen, bei dem sämtliches Oxythionaphthen in Farbstoff übergeführt ist (wozu pro 1 Mol. des Thionaphthens 1 Atom Sauerstoff nötig ist).

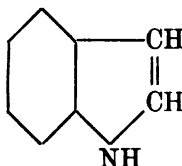
---

[1]) Ber. **39** (1906) 1060; Ann. **351** (1907) 410.

Man filtriert den gebildeten Farbstoff ab, trocknet ihn und kristallisiert ihn, wenn man ihn ganz rein benötigt, aus Nitrobenzol oder Xylol um.

Eigenschaften: Braunrote glänzende Nädelchen, die oberhalb 280° schmelzen und schon unter dieser Temperatur in flachen, braunroten Nadeln sublimieren. Bei hoher Temperatur verwandelt sich die Verbindung in einen orangeroten Dampf und destilliert fast ohne jede Zersetzung. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich, jedoch leichter als Indigoblau.

Indol,



Indol lässt sich nach Vorländer und Apelt[1]) in guter Ausbeute durch Reduktion von Indoxyl in alkalischer Lösung darstellen.

Man erhitzt eine Lösung von je 10 g Indoxylsäure-Natronschmelze (s. dort) in 100 ccm Wasser unter Luftabschluss zum Sieden, um die Indoxylsäure in Indoxyl zu verwandeln, und trägt in die auf 60—70° abgekühlte Lösung Natriumamalgam ein, bis eine Probe der Flüssigkeit sich an der Luft nicht mehr blau färbt. Alsdann wird die Flüssigkeit mit Kohlendioxyd gesättigt und im Kohlendioxydstrom mit Wasserdampf destilliert. Das Indol befindet sich im Destillat teils kristallinisch, teils gelöst. Der gelöste Anteil kann als Pikrat isoliert werden.

Ausbeute ca. 55% vom Gewicht des Indigos, der sich aus der wässerigen Lösung der gleichen Menge Indoxylsäureschmelze, als zur Indoldarstellung verwendet wurde, mit Wasser ausblasen lässt.

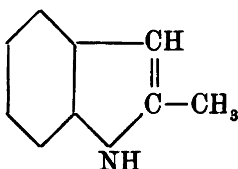
Mit gleichem Erfolg lässt sich die Reduktion des Indoxyls durchführen, wenn man in die kochende, mit Kalilauge verdünnte Lösung der Indoxylsäureschmelze Zinkstaub einträgt.

Eigenschaften: Eigentümlich riechende glänzende Blättchen (aus Wasser), die bei 52° schmelzen. Siedet bei 245° unter Zersetzung. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Kohlenwasserstoffen.

---

[1]) Ber. **37** (1904) 1134.

2-Methylindol,



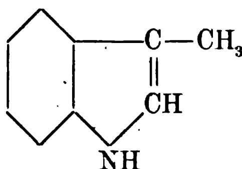
Methylketol.

2-Methylindol lässt sich bequem und mit guter Ausbeute nach folgender Vorschrift von Madelung[1]) erhalten:

10 g Azet-o-toluid werden mit etwa der gleichen Menge Natriumäthylat gemischt und in einen weithalsigen Kolben von ungefähr 250 ccm Inhalt gefüllt. Durch den doppelt durchbohrten Korkstopfen werden zwei Glasrohre eingeführt, von denen das eine zum Einleiten trockenen Wasserstoffs dient, während das andere umgebogen ist und in einem kleinen, absteigenden Kühler ausläuft. Der Kolben wird in einem Metallbade allmählich auf 360—380 ° erhitzt. Das Gemenge schmilzt und schäumt auf. Der frei werdende Alkohol und eine kleine Menge Toluidin destillieren dabei ab. Wenn nach Verlauf weniger Minuten nichts mehr übergeht, lässt man den Kolben unter weiterem Einleiten von Wasserstoff erkalten und nimmt die erstarrte gelbe Schmelze in Wasser auf. Das entstandene Methylindol wird dann durch eine rasche Wasserdampfdestillation übergetrieben. Ausbeute 60% der Theorie. Das Produkt ist fast rein. Nach einmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol schmilzt es bei 59 °.

Eigenschaften: Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 59—60 °. Sdp. 272 ° (Thermometer im Dampf) bei 750 mm Druck. Ziemlich schwer löslich in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Riecht wie Indol.

3-Methylindol,



Skatol.

3-Methylindol wird nach A. E. Arbusow und W. M. Tichwinsky[2]) durch katalytische Spaltung des Phenylhydrazons des Propionaldehyds mittels Kupferchlorür erhalten.

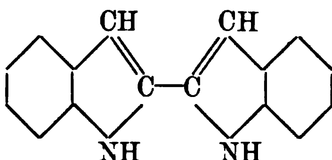
[1]) Ber. **45** (1912) 1130.
[2]) Ber. **43** (1910) 2302.

Man bringt in einen Destillierkolben 50 g Phenylhydrazon des Propionaldehyds und 0,1 g Kupferchlorür und erhitzt in einem Metallbade. Das Kupferchlorür löst sich und bei 180° beginnt eine merkliche Zersetzung unter Entwicklung von Ammoniak. Nach einiger Zeit, wenn die Temperatur der Flüssigkeit auf 220° gestiegen ist, hört die Gasentwicklung auf. Beim Destillieren der Reaktionsprodukte unter vermindertem Druck erhält man zunächst eine geringe Menge Anilin, dann steigt die Temperatur rasch und die übergehende Flüssigkeit erstarrt in der Vorlage kristallinisch. Ausbeute an reinem Skatol 60% der Theorie. Das Rohprodukt wird gereinigt durch Umkristallisieren aus heissem Ligroin.

Das für die Operation notwendige Propylidenphenylhydrazon erhält man nach E. Fischer[1]) indem man 10 Teile Phenylhydrazin unter Kühlung mit 6 Teilen Propionaldehyd versetzt. Das Gemisch erwärmt sich und trübt sich sehr bald unter Ausscheidung von Wasser. Man entfernt das Wasser durch Kaliumkarbonat und destilliert das klare gelbe Oel im Vakuum. Nachdem der geringe Ueberschuss an Aldehyd entfernt ist, geht das Propylidenphenylhydrazon als schwach gelbes, nicht erstarrendes Oel in nahezu quantitativer Ausbeute über.

Eigenschaften: Intensiv fäkalartig riechende, weisse Kristalle vom Schmp. 95°. Sdp. 265—266° (Thermometer im Dampf) bei 755 mm Druck.

α, α'-Diindyl,



Eine geeignete Darstellungsweise für *α,α'*-Diindyl ist nach Madelung[2]) die folgende:

In einem weithalsigen Rundkolben von etwa 300 ccm Inhalt, durch dessen dreifach durchbohrten Korkstopfen ein Glasrohr zum Einleiten von Wasserstoff und ein aufrechter sowie ein kleiner absteigender Kühler eingeführt sind, werden 4 g Natrium in überschüssigem trockenem Amylalkohol gelöst. Dann wird unter Durchleiten eines Wasserstoffstroms der Amylalkohol am absteigenden Kühler abdestilliert, bis sich ein fester Kuchen des Amylats, das aber immer noch freien Alkohol enthält, am Boden des Gefässes abgesetzt hat. Nunmehr werden durch den aufsteigenden Kühler 10 g Oxal-o-toluid — d. i. etwas weniger als 1 Mol. auf 4 Mol. Alkoholat — eingetragen und unter weiterem Durchleiten von

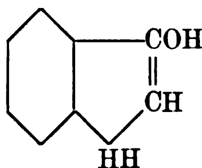
[1]) Ann. **236** (1886) 137.
[2]) Ber. **45** (1912) 1131.

Wasserstoff etwa 5 Minuten lang auf dem Metallbade am aufsteigenden Kühler auf 360—380° erhitzt. Schliesslich wird der freie Amylalkohol abdestilliert. Das entstehende anhaltende Schäumen rührt von der Zersetzung des überschüssigen Amylats her. Nach dem Erkalten der Schmelze wird mit Wasser versetzt, zur schnelleren Zersetzung der Natriumverbindung noch einmal erwärmt, und nach dem Erkalten das freie Diindyl von der stark nach Indol riechenden Mutterlauge abgesaugt. Es wird mit etwas Alkohol gewaschen und aus Amylalkohol umkristallisiert.

Ausbeute 15—20% der Theorie.

Eigenschaften: Fein kristallisierte, gelbliche, in reinem Zustand in allen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche Verbindung, die gegen 300° unter vorher beginnender Zersetzung schmilzt. Charakteristisch ist die sofort auftretende rote Farbe, die man erhält, wenn man eine Eisessiglösung des Diindyls mit etwas Wasserstoffsuperoxyd versetzt.

Indoxyl,

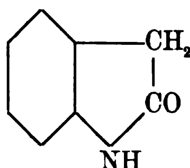


β-Oxyindol.

In kristallinischem Zustand erhält man Indoxyl nach Vorländer und Drescher[1]), wenn man Indoxylsäure mit der 20fachen Menge Wasser auf 70—80° bis zur Beendigung der Kohlensäureentwicklung erwärmt. Beim Einstellen der Flüssigkeit in Eis scheidet sich ein Kristallbrei aus.

Eigenschaften: Hellgelbe flache Prismen, welche gegen 85° schmelzen. Oxydiert sich in alkalischer Lösung an der Luft rasch zu Indigo.

Oxindol,



o-Amidophenylessigsäurelaktam.

Zur Darstellung von Oxindol werden nach Marschalk[2]) 33 g rohes, durch Reduktion von Isatin mittels Hydrosulfit erhaltenes

[1]) Ber. **34** (1901) 1856.
[2]) Ber. **45** (1912) 584.

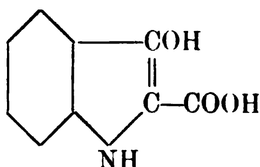
Dioxindol (s. dort) in 75 ccm Alkohol gelöst; diese Lösung wird in 750 ccm Wasser gegossen. Der Flüssigkeit setzt man 5 g Natriumbikarbonat zu und leitet darauf unter Eiskühlung und Turbinieren einen kräftigen Kohlensäurestrom ein. Dann trägt man 330 g 5proz. Natriumamalgam in 3 Portionen ein.

Nach Verbrauch des Amalgams trennt man vom Quecksilber, filtriert den ausgeschiedenen Niederschlag, bestehend aus Oxindol und etwas Natriumbikarbonat, ab und extrahiert das Filtrat so lange mit Aether, als einige Tropfen der Extraktionsflüssigkeit einen Rückstand hinterlassen. Der eben erwähnte Niederschlag wird mit der ätherischen Lösung kurze Zeit am Soxhletapparat extrahiert. Aus der ätherischen Lösung isoliert man das Oxindol und reinigt es durch Destillation oder durch Kristallisation aus Wasser.

Ausbeute 15 g reines Oxindol.

Eigenschaften: Lange, farblose Nadeln vom Schmp. 126 bis 127°. Löslich in Alkohol und Aether; leicht löslich in heissem Wasser.

Indoxylsäure,



Indoxylsäure lässt sich nach folgender Patentvorschrift [1]) der Badischen Anilin- und Sodafabrik darstellen:

10 Teile vollständig trockenes, neutrales phenylglyzin-o-karbonsaures Natrium werden mit 20 Teilen gepulvertem, möglichst wasserfreiem Natriumhydroxyd durch Verreiben innig gemengt. Das erhaltene feine Pulver wird in einer indifferenten Atmosphäre (Stickstoff, Leuchtgas) im Oelbade auf eine möglichst gleichmässige Temperatur von 235 bis 265° erhitzt. Da die Masse nicht zum Schmelzen kommt, so hängt die Zeitdauer der Reaktion von der Dicke der Schicht ab. Die Reaktion ist beendet, wenn die erkaltete Masse ein durch und durch homogenes zitronengelbes Aussehen zeigt; findet sich dagegen im Innern ein weisslicher Kern, so muss noch weiter erhitzt werden.

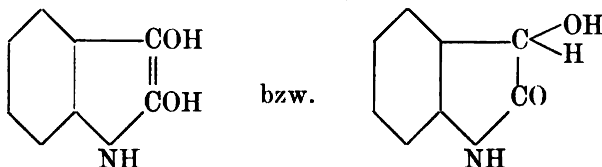
Zur Isolierung der gebildeten Indoxylsäure trägt man 50 Teile der gepulverten Schmelze in eine Mischung von 400 Teilen Eis und 150 Liter Schwefelsäure von ca. 20° Bé. ein. Die Indoxylsäure fällt als weisslicher

[1]) D. R.-P. 85071; Friedländer IV, 1032.

Niederschlag aus, wird filtriert, kalt ausgewaschen und bei mässiger Temperatur oder im Vakuum getrocknet.

Eigenschaften: Kristallinisches Pulver, schwer löslich in Wasser. Sublimiert bei 122—123° unter starker Gasentwicklung. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Kohlensäure und Indoxyl. Wird von Oxydationsmitteln glatt in Indigo übergeführt.

Dioxindol,

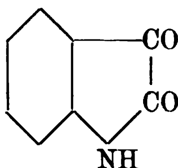


Dioxindol wird in bequemer Weise nach folgender Vorschrift von Marschalk[1]) erhalten: Ein Gemisch von 100 g Isatin und 1 Liter Wasser wird in einem geräumigen Kolben zum Sieden erhitzt und portionsweise mit 170 g Natriumhydrosulfit versetzt. Nach Zusatz der letzten Portion wird noch 20 Minuten lang gekocht, dann heiss filtriert und nach dem Abkühlen und ev. Abfiltrieren von etwas ausgefallener Schmiere in Eis gestellt. Nach mehrstündigem Stehen ist die grösste Menge des gebildeten Reduktionsproduktes auskristallisiert. — Ausbeute 75 g.

Zur Reinigung wird das Produkt aus Wasser oder absolutem Alkohol umkristallisiert; für kleinere Mengen eignet sich am besten Benzol infolge seiner Schwerlöslichkeit in letzterem Lösungsmittel.

Eigenschaften: Farblose Kristalle (aus Alkohol) vom Schmp. 167—168° (nach v. Baeyer und Knop 180°). Löslich in 12 Teilen kaltem Wasser und in 6 Teilen kochendem Wasser. Oxydiert sich leicht zu Isatin.

Isatin,



Für die Darstellung von Isatin in kleineren Mengen eignet sich folgende Vorschrift von Knape[2]):

Je 100 g Indigo werden in einer Reibschale allmählich mit 200 ccm siedendem Wasser zu einem dünnen Brei fein zerrieben und mit weiteren 50 ccm siedendem Wasser in einen Kolben von 3—4 Liter Inhalt gespült.

[1]) Ber. 45 (1912) 583.

[2]) J. prakt. Chem. (2) 43 (1891) 211.

Man kocht kurz auf und fügt zu diesem Flüssigkeitsquantum von nicht mehr als 250 ccm Wasser in kleinen Portionen 85 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,35 hinzu. Nach jedesmaligem Zusatz schüttelt man um, lässt die Reaktion ruhig vorübergehen und erwärmt dann gelinde. Ist die ganze Menge der Salpetersäure eingetragen, was etwa 20 Minuten beansprucht, so lässt man noch 2 Minuten kochen und fügt dann 2 Liter siedendes Wasser zu dem Kolbeninhalt, um das gebildete Isatin aus dem harzig-körnigen Rückstand vollkommen zu entziehen. Die Flüssigkeit wird dann siedend durch ein angefeuchtetes Koliertuch filtriert. Aus dem Filtrat scheidet sich anfangs öliges, aber nach einiger Zeit erstarrendes Isatin aus. — Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 45—50%.

Bei dem Oxydationsvorgang ist zu vermeiden, dass zuviel Säure auf einmal in den Kolben fliesst. In grösserer Menge zugefügte Säure oder eine zu starke Erhitzung verursachen öfter ein Ueberschäumen. Tritt ein solches Ueberschäumen ein, so ist dies ein Zeichen, dass die Reaktion zu heftig geworden ist. Man erhält dann mehr harzige und ölige Produkte statt Isatin, und erstere schützen teilweise durch Umhüllung den noch vorhandenen unveränderten Indigo vor der Oxydation. Ein gutes Anrühren des Indigo, eine allmähliche Zugabe der Säure und die Vermeidung des Ueberschäumens sind die Bedingungen für eine gute Ausbeute. Die Mutterlauge von dem abgeschiedenen Isatin verwendet man rationell zum Extrahieren einer neu oxydierten Menge Indigo. Beim vorsichtigen Eindampfen der letzten Mutterlauge erhält man noch eine erhebliche Menge Isatin.

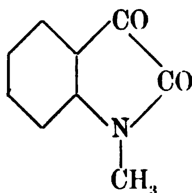
Zur Reinigung löst man das rohe Produkt, welches noch eine beträchtliche Menge harzartiger Substanzen enthält, in kalter verdünnter Kalilauge und versetzt die Lösung vorsichtig mit Salzsäure, so lange noch ein schwarzer oder brauner Niederschlag entsteht. Hat eine abfiltrierte Probe eine rein gelbe Farbe angenommen, und ist der Niederschlag, welchen ein weiterer Zusatz von Salzsäure fällt, rein hochrot, so filtriert man die ganze Flüssigkeit von dem Harze ab und fällt sie mit Salzsäure vollständig. Nach kurzem Waschen ist das so erhaltene Isatin rein.

In grösseren Kristallen wird Isatin durch Umkristallisieren aus Alkohol erhalten.

Eigenschaften: Rote, monokline Prismen, welche bei 200 bis 201 ° schmelzen. Wenig löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heissem, sehr leicht in siedendem Alkohol, wenig in Aether. In kalter Kalilauge löst sich Isatin zu violettem Isatinkalium; beim Erwärmen der Lösung geht diese Verbindung unter Aufnahme von Wasser in isatinsaures Kalium über, das beim Erkalten in hellgelben Kristallen ausfällt.

Die alkoholische Lösung von Isatin erteilt der Haut einen unangenehmen, lange anhaftenden Geruch.

N-Methylisatin,



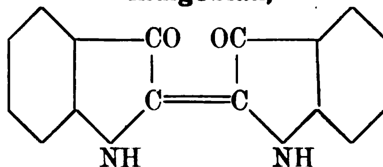
1-Methylisatin.

Nach Kohn und Ostersetzer[1]) verfährt man folgendermassen: Isatin (1 Mol.) wird in einem weithalsigen Kolben mit der berechneten Menge 25proz. methylalkoholischer Kalilauge (1 Mol. KOH) übergossen. Es bildet sich sofort das blaue Kaliumsalz. Man rührt die breiige Masse rasch mit einem starken Glasstab um, um ev. unangegriffenes Isatin mit der Lauge in Berührung zu bringen, und verbindet den Kolben rasch mit einem Rückflusskühler. Man lässt durch das Kühlrohr etwas mehr als 1 Mol. Dimethylsulfat zufliessen. In wenigen Augenblicken setzt eine stürmische Reaktion ein; die Masse erhitzt sich bis zum Sieden. Bei der Verarbeitung grösserer Quantitäten muss durch zeitweises Einstellen des Kolbens in kaltes Wasser und sukzessiven Zusatz des Dimethylsulfats die Reaktion gemässigt werden. Nachdem das Gemisch sich beruhigt hat, wird es im siedenden Wasserbade einige Minuten erwärmt, um die Reaktion zu vervollständigen. Man giesst sodann den Kolbeninhalt in das mehrfache Volumen kalten Wassers ein und versetzt mit Kalilauge, bis alles in Lösung gegangen ist. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure (1 : 1) kristallisiert das Methylisatin in roten Nädelchen aus, welche abgesaugt und durch Umkristallisieren aus heissem Wasser gereinigt werden.

Eigenschaften: Rote Nädelchen vom Schmp. 132° (nach Heller 134°).

Das reine Methylisatin muss sich in Kalilauge mit rein gelber Farbe ohne vorübergehende Violettfärbung (Verunreinigung durch Isatin) lösen.

Indigoblau,



Indigotin.

Indigoblau wird erhalten, wenn man die Indoxylsäureschmelze (s. dort) in Wasser löst und bis zur vollständigen Oxydation durch die Lösung Luft saugt.

[1]) Monatsh. **34** (1913) 789.

Eigenschaften: Dunkelblaues Pulver von kupferrotem, metallglänzendem Strich. Sublimiert bildet die Verbindung kupferrote, metallglänzende Prismen. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in Eisessig, Chloroform. Löslich in heissem Anilin mit blauer, in geschmolzenem Paraffin mit roter Farbe. Aus heissem Terpentinöl kristallisiert es in blauen Tafeln.

Prüfung des Indigoblaus[1]).

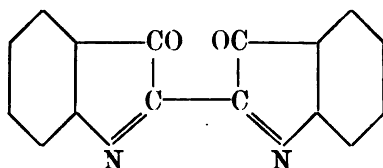
Bestimmung des Aschengehaltes. 1 g Indigo darf nach dem Glühen nicht mehr als 0,002 g Asche hinterlassen.

Bestimmung der Feuchtigkeit. Wird 1 g Indigo bei 100° getrocknet, so darf die Gewichtsabnahme nicht mehr als 0,005 g betragen.

Bestimmung des Gehaltes an Indigoblau (Indigotin). 0,5 g fein geriebener Indigo werden in einem Becherglase mit 10 g konzentrierter Schwefelsäure (1,84) unter häufigem Umrühren auf dem Wasserbade erwärmt, bis der Indigo gelöst ist; die Lösung wird in einen Messkolben von 1 Liter Inhalt gespült und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. 50 ccm dieser Lösung werden in einer Porzellanschale nach dem Verdünnen mit 600 ccm Wasser mit $^1/_{10}$ Normal-Kaliumpermanganatlösung titriert. Es wird bemerkt, dass als Endpunkt der Titration der Uebergang der Farbe von Grün in Hellgelb und nicht etwa die beginnende Rotfärbung zu betrachten ist.

1 ccm $^1/_{10}$ Normal-Kaliumpermanganatlösung = 0,007493 g Indigotin.

Dehydroindigo,



Nach Kalb[2]) wird der Dehydroindigo auf folgende Weise erhalten:

10 g feinst verteilter Indigo, 50 g gut wirksames Bleidioxyd und 10 g wasserfreies, gepulvertes Chlorkalzium werden in 1 Liter Benzol suspendiert. In die zum gelinden Sieden (ohne Rückfluss) erhitzte Flüssigkeit trägt man unter fortwährendem Umschütteln des Kolbens innerhalb etwa 10 Minuten 5 g Eisessig, den man zweckmässig mit Benzol verdünnt, ein. Man erhitzt noch 5 Minuten lang, wonach die letzten Spuren von Indigo verschwunden sein sollen. Man saugt nun die intensiv gelbrote

[1]) E. Merck, Prüfung der chemischen Reagentien, Darmstadt.
[2]) Ber. **42** (1909) 3649.

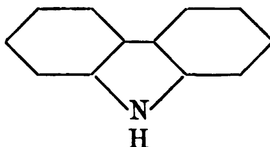
Lösung vom Bleischlamm ab und wäscht diesen mit wenig heissem Benzol nach. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck auf ein kleines Volumen eingedampft, wobei die Hauptmenge des Dehydroindigos auskristallisiert. Man kühlt kurz ab, saugt von der tief rotbraun gefärbten Mutterlauge ab und wäscht die Kristalle mit Aether, bis dieser sich nur mehr schwach gelb anfärbt.

Ist der Versuch richtig gelungen, so erhält man direkt ein reines Produkt in einer Ausbeute von 6 g (ca. 60% der Theorie).

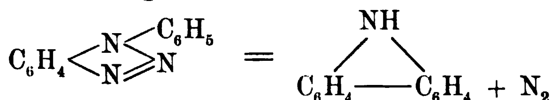
Zur Beurteilung der Reinheit dient am besten die Betrachtung unter dem Mikroskop. Finden sich neben den charakteristischen Dehydroindigokristallen gelbe oder farblos erscheinende, so hat man zu weit eingeengt oder zu viel Eisessig angewandt.

Eigenschaften: Dunkelgelbrote, sechsseitige, rauten- oder lanzettförmige Täfelchen von rotbrauner Oberflächenfarbe. Beim trockenen Erhitzen beginnt ab 195° Indigo zu sublimieren, bis bei 210—215° Schmelzen unter Gasentwicklung eintritt. Sehr schwer löslich in Aether, mässig löslich in heissem Benzol, ziemlich leicht in Chloroform, leicht in warmem Nitrobenzol und Naphthalin. Gibt mit Zinnchlorürlösung glatt Indigo.

Karbazol,



Karbazol wird aus dem Steinkohlenteer gewonnen. Zu seiner Darstellung im kleinen Maßstab eignet sich die Synthese von Gräbe und Ullmann[1]) bei welcher Phenylazimidobenzol durch einfaches Erhitzen glatt in Karbazol übergeführt wird:



Das dazu nötige Phenylazimidobenzol erhält man in einfacher Weise nach Schöppf[2]), indem man zur Lösung von o-Amidodiphenylamin in verdünnter Salzsäure eine Natriumnitritlösung zusetzt. Es tritt sofort die Abscheidung eines Niederschlages ein, der, in Alkohol gelöst und mit Wasser bis zur Trübung versetzt, nach einigem Stehen schwach rötlich gefärbte Nadeln bildet. (Schmp. 89—90°).

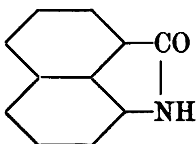
[1]) Ann. **291** (1896) 16.

[2]) Ber. **23** (1890) 1843.

Wird dieses Phenylazimidobenzol nun in einem Destillierkolben bis gegen 360° erhitzt, so tritt eine starke Stickstoffentwicklung auf und es destilliert fast reines Karbazol über, dem nur Spuren von mitgerissenem Phenylazimidobenzol beigemengt sind. Zur Reinigung löst man in Alkohol unter Zusatz von etwas festem Kaliumhydroxyd und fällt dann mit Wasser. Es scheidet sich vollkommen reines Karbazol aus.

Eigenschaften: Glänzende Blättchen und Tafeln vom Schmp. 238°. Sdp. 354—355°. Sublimiert leicht. Wenig löslich in kaltem Alkohol, Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Eisessig, viel leichter in der Hitze. Schwache Base, bildet nur mit Pikrinsäure ein beständiges Salz.

Naphthostyril,



Naphthostyril lässt sich aus Naphthalimid nach folgender Methode von Ullmann und Cassirer[1]) erhalten:

13,4 g fein gepulvertes Naphthalimid (s. unten) werden in einer Schale mit einer Lösung von 5,9 g Aetznatron in 50 ccm Wasser übergossen, und unter Rühren und schwachem Erwärmen allmählich noch mit etwa 150 ccm Wasser versetzt, wobei Lösung eintritt. Die Flüssigkeit wird noch warm durch ein Faltenfilter gegossen, wobei Spuren eines roten Niederschlages zurückbleiben. Das abgekühlte Filtrat versetzt man mit einer Hypochloritlösung, zu deren Herstellung man aus 4,4 g Kaliumpermanganat mit Salzsäure Chlor entwickelt und dasselbe in einer eisgekühlten Lauge, welche 9 g Aetznatron enthält, absorbiert. Dabei steigt die Temperatur von 15° alsbald auf 25°, und zu gleicher Zeit scheiden sich glänzende Kristalle aus. Nach Ablauf einer Stunde erwärmt man die Masse während einiger Zeit auf 70°, fügt dann Natriumbisulfitlösung hinzu und filtriert das ausgeschiedene Naphthalimid (5 g) nach dem Erkalten ab. Das Filtrat wird mit Essigsäure stark sauer gemacht, 20 Minuten zum Sieden erhitzt, das in gelbgrünen Nadeln ausgeschiedene Naphthostyril nach dem Abkühlen abgesaugt und zur Entfernung von Naphthalsäure mit Sodalösung ausgekocht, wobei 4 g Naphthostyril zurückbleiben. Weitere 0,35 g scheiden sich beim Einengen der essigsauren Mutterlauge aus.

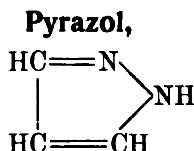
Das Rohprodukt ist sehr rein. Es schmilzt bei 180°, nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei 181°.

[1]) Ber. **43** (1910) 440.

Das für den Versuch notwendige Naphthalimid stellt man dar durch Erhitzen von Naphthalsäure auf 180°, wobei Naphthalsäureanhydrid entsteht, das aus Salpetersäure (spez. Gew. 1,48) umkristallisiert wird. (Schmp. 274°). Dieses Anhydrid wird mit konzentriertem Ammoniak gekocht und das Produkt aus Alkohol umkristallisiert (Schmp. 300°).

Eigenschaften: Feine grünliche Nadeln vom Schmp. 181°. Sublimiert in gelben Nadeln. Etwas löslich in kochendem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, wenig in Aether.

Pyrazol,



In kleinen Mengen kann Pyrazol leicht nach folgender Methode Pechmanns[1]) aus Diazomethan und Azetylen erhalten werden:

Man entwickelt Azetylen in einem Kippschen Apparat und leitet das Gas durch eine Waschflasche mit angesäuerter Bleiazetatlösung, dann durch konzentrierte Schwefelsäure und einen Chlorkalziumturm. Letzterer wird durch ein Gasleitungsrohr luftdicht mit einer Stöpselflasche verbunden, welche ätherische Diazomethanlösung enthält und in Eiswasser steht. Das Einleitungsrohr wird zuerst gelockert, um durch einen lebhaften Azetylenstrom die Luft aus dem Apparat zu verdrängen; dann wird es luftdicht aufgesetzt und das Ganze sich selbst überlassen, wobei es zweckmässig ist, die Absorptionsflasche häufig zu schütteln. Bei Anwendung der Quantität Diazomethan, welche aus 8 ccm Nitrosodimethylurethan gewonnen wird (ungefähr 1,5 g), ist die gelbe Farbe der Diazoverbindung erst nach Ablauf mehrerer Tage verschwunden. Man destilliert dann die ätherische Lösung zum grössten Teil ab und giesst den Rückstand in eine Schale, wo er allmählich zu prächtigen Prismen von Pyrazol erstarrt. Durch Umkristallisieren mit Aether wird das Produkt gereinigt.

Ausbeute etwa 50% der Theorie.

Für die Darstellung von Pyrazol in grösserem Maßstab ist nach Knorr und Hauberrisser[2]) der geeignetste Weg die Destillation von 3,5-Pyrazoldikarbonsäure. Die mehrere Stunden bei 170—180° getrocknete und fein zerriebene Säure wird in einen Fraktionierkolben gebracht, dessen Ansatz möglichst tief angesetzt ist. Der mit Thermometer und Kühlrohr versehene Kolben wird in ein Oelbad gesteckt und dieses erhitzt, wobei die Temperatur im Oelbade und Kolben möglichst

[1]) Ber. 31 (1898) 2950.

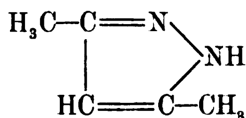
[2]) Hauberrisser, Dissertation, Jena 1895.

gleichmässig zunehmen soll. Trotz des vorsichtigen Trocknens enthält die Säure immer noch geringe Mengen Wasser, die sich an den kälteren Teilen des Kolbens ansetzen und mit Filtrierpapier entfernt werden müssen. Etwa 4 Stunden nach Beginn des Erhitzens destillieren die ersten Pyrazoltropfen. Im Oelbade zeigt dann das Thermometer eine Temperatur von etwa 260—270°, im Kolben eine solche von 240°. Die Destillation dauert bei Anwendung von 156 g Pyrazoldikarbonsäure noch $1^1/_2$—2 Stunden. Zum Schluss wird der Kolben aus dem Oelbade genommen und mit freier Flamme erhitzt.

Die Ausbeute beträgt 85—87%.

Eigenschaften: Lange Nadeln (aus Aether) vom Schmp. 69 bis 70°; Sdp. 186—188°. Leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. Die wässerige Lösung reagiert neutral.

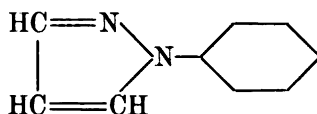
3,5-Dimethylpyrazol,



Die Darstellung von 3,5-Dimethylpyrazol gelingt nach Knorr und Rosengarten[1]) leicht durch Kondensation von Azetylazeton mit Hydrazinhydrat. Die Reaktion verläuft so stürmisch, dass sie unter Kühlung vorgenommen und ausserdem das Hydrazinhydrat mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt werden muss. Nach dem Erkalten scheidet sich die Base in quantitativer Menge aus. Sie wird zweckmässig mit Aether gesammelt und durch Destillation gereinigt.

Eigenschaften: Blättchen (aus Wasser, Aether oder Ligroin) vom Schmp. 107°. Sdp. 214° bei 750 mm Druck. Löslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol und Aether, Benzol und Chloroform. Mit Wasserdampf flüchtig. Die wässerige Lösung reagiert neutral.

1-Phenylpyrazol,



Nach Balbiano[2]) werden 50 g Epichlorhydrin in 150 g trockenem Benzol gelöst und mit 120 g Phenylhydrazin 8—9 Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei man, um das Sieden zu erleichtern, in den Kolben

[1]) v. Rosengarten, Dissertation, Jena 1892.

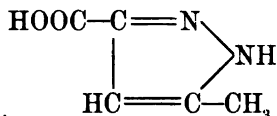
[2]) Gazz. chim. ital. **19** (1889) 128.

etwas Quecksilber bringt. Nach dem Abdestillieren des Benzols wird der Rückstand mit 350—400 g 10proz. Schwefelsäure aufgenommen und mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wird ausgeäthert und der Aetherrückstand destilliert.

Ausbeute ca. 58% der Theorie.

Eigenschaften: Goldgelbes Oel, das in einer Kältemischung erstarrt und bei 11—11,5° wieder schmilzt. Sdp. 246,5° (korr.).

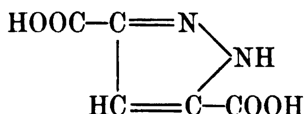
5-Methylpyrazol-3-karbonsäure,



Nach Knorr[1]) werden 180 Teile (1 Mol.) Natriumsalz des Azetonoxalesters in eine Lösung von 56 Teilen Kaliumhydroxyd (1 Mol.) in 750 Teilen Wasser eingetragen. Nach ca. $^1/_2$ Stunde ist die Verseifung des Esters vollendet, und es werden jetzt unter Wasserkühlung 130 Teile (1 Mol.) fein zerriebenes Hydrazinsulfat unter Umrühren eingetragen. Das Sulfat löst sich auf und die Methylpyrazolkarbonsäure scheidet sich als schwerer sandiger Niederschlag aus. Sie wird mit Wasser gewaschen und kann aus der 8fachen Menge heissen Wassers umkristallisiert werden.

Eigenschaften: Derbe Prismen (aus heissem Wasser) vom Schmp. 236° (unter Zersetzung). Wenig löslich in kaltem Wasser, Eisessig, Alkohol und Aether, leicht in heissem Alkohol, in verdünnten Mineralsäuren und Ammoniak.

3,5-Pyrazoldikarbonsäure,



Nach Knorr und Macdonald[2]) oxydiert man 3,5-Dimethylpyrazol, indem man auf 5 g dieser Verbindung 200 g Wasser und 35 g Permanganat anwendet. Man erhitzt 3 Stunden im Wasserbade unter Ueberleiten von Kohlensäure. Das Filtrat wird auf 80 ccm eingedampft und mit 10 g Eisessig versetzt, worauf sich 5,2 g saures Kaliumsalz der Dikarbonsäure ausscheiden.

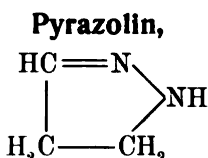
Man kann auch von der 5-Methylpyrazol-3-karbonsäure ausgehen. In diesem Fall gestaltet sich die Oxydation nach Knorr[3]) folgendermassen:

[1]) D. R.-P. 74619; Friedländer III, 938.
[2]) Ann. **279** (1894) 218.
[3]) D. R.-P. 74619; Friedländer III, 938.

126 Teile der Methylpyrazolkarbonsäure werden in Kalilauge (56 Teile KOH und 250 Teile Wasser) gelöst. Die Lösung wird auf dem Wasserbade erhitzt und unter beständigem Umrühren und Einleiten von Kohlensäure allmählich mit 350 Teilen fein gepulvertem Kaliumpermanganat versetzt. Nach einigen Stunden ist die Oxydation beendet. Der Braunstein wird abfiltriert und durch Zusatz von 130 g Eisessig das saure Kaliumsalz der Dikarbonsäure ausgefällt. Zur Ueberführung des in kaltem Wasser schwer löslichen sauren Kaliumsalzes in die freie Säure verfährt man folgendermassen: Je 100 g des Salzes werden in $^1/_2$ Liter kochender 5proz. Salzsäure gelöst. Beim Erkalten kristallisiert die Dikarbonsäure in langen haarfeinen Nadeln aus.

Eigenschaften: Dünne lange Nadeln (aus Wasser), welche 1 Mol. Kristallwasser enthalten. Die getrocknete Säure schmilzt bei 287 bis 290°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether und Eisessig, leicht in heissem Wasser; sehr schwer löslich in Chloroform und Ligroin. Das Kristallwasser entweicht bei 110—120°.

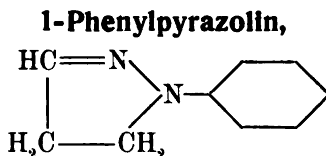
Pyrazolin,



Man lässt nach Curtius und Wirsing[1]) Akrolein, gelöst im dreifachen Volumen Aether, in Hydrazinhydrat, das sich unter einer Aetherschicht befindet, allmählich eintropfen. Die wässerige Lösung wird bei 70° mit Salzsäure eingedampft; man filtriert vom ausgeschiedenen Hydrazinchlorhydrat ab, lässt über Kali das Pyrazolinchlorhydrat auskristallisieren, wäscht es mit 90proz. und dann mit stärkerem Alkohol, dann mit Aether und setzt schliesslich die Base mit Kalilauge in Freiheit.

Eigenschaften: Flüssigkeit vom Sdp. 144°. Mischbar mit Wasser und Alkohol. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Riecht schwach aminartig.

1-Phenylpyrazolin,



Nach E. Fischer und Knövenagel[2]) verfährt man folgendermassen:

Zu einer Lösung von 120 g Phenylhydrazin in 600 g reinem Aether fügt man unter guter Kühlung ein Gemisch von 50 g frisch bereitetem

[1]) J. prakt. Chem. (2) **50** (1895) 531.

[2]) Ann. **239** (1887) 196.

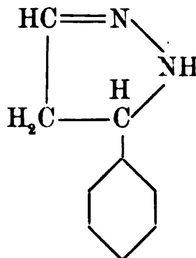
Akrolein und 100 g Aether. Der Geruch des Akroleins verschwindet dabei sofort und die Lösung färbt sich gelbrot. Lässt man dieselbe einen Tag lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so scheidet sich eine grosse Menge Wasser ab. Der Aether wird jetzt auf dem Wasserbade verdampft, der ölige, braunrote Rückstand mit 800 g 2proz. Schwefelsäure durchgeschüttelt und das Gemisch direkt mit Wasserdämpfen destilliert. Dabei bleibt das überschüssige Phenylhydrazin als Sulfat und ferner ein rotes Harz zurück, während das Phenylpyrazolin, allerdings ziemlich langsam, vollständig als hellgelbes Oel übergeht. Dasselbe erstarrt in der Vorlage bald kristallinisch.

Ausbeute 26—28 g (20—22% der Theorie).

Zur Reinigung wird die Base in heissem Ligroin (Sdp. 70—90°) gelöst. Beim Erkalten scheidet sie sich in grossen Tafeln ab, welche in der Regel einen Stich ins Gelbe zeigen, aber durch wiederholtes Umkristallisieren ganz farblos werden.

Eigenschaften: Grosse, schief abgeschnittene Tafeln vom Schmp. 51—52°. Merklich löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, ebenso in starker Salzsäure, aus der es durch Zusatz von viel Wasser grossenteils wieder gefällt wird.

5-Phenylpyrazolin,



Man erhitzt nach Rothenburg[1]) Zimtaldehyd mit überschüssigem Hydrazinhydrat im Rohr einige Stunden auf 120°. Das Reaktionsprodukt schwimmt dann als Oel auf dem wasserhaltigen Hydrazinhydrat. Da es sich nicht gut unzersetzt destillieren lässt, wird es mit viel Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

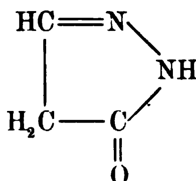
Ausbeute quantitativ.

Eigenschaften: Oel von eigentümlichem Geruch; nicht unzersetzt destillierbar. Beim Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure entsteht ein in derben Prismen kristallisierendes Chlorhydrat eines Bis-5-phenylpyrazolins.

---

[1]) J. prakt. Chem. (2) **52** (1895) 53.

5-Pyrazolon,



Nach Knorr[1]) werden in 200 Teile Normalnatronlauge 13 Teile gepulvertes Hydrazinsulfat und 20 Teile roher Natriumformylessigester eingetragen. Die Reaktionsmasse wird auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt, dann mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion (auf Lackmus) versetzt und in einer Platinschale rasch eingedampft.

Dem Verdampfungsrückstand wird durch Auskochen mit absolutem Alkohol das Pyrazolon neben Natriumsalzen entzogen. Zur Trennung des Pyrazolons von den Salzen nimmt man den nach dem Abtreiben des Alkohols hinterbleibenden Rückstand zweckmässig mit wenig heissem, absolutem Alkohol auf und versetzt mit der ca. 10fachen Menge absoluten Aethers. Es scheiden sich die Natriumsalze (in nicht unbeträchtlichen Mengen Pyrazolonnatrium) als voluminöser, flockiger, äusserst hygroskopischer Niederschlag ab. Das eingedampfte Filtrat hinterlässt das Pyrazolon in Form farbloser Krusten, die in der Regel aschenfrei sind. Andernfalls ist das geschilderte Reinigungsverfahren zu wiederholen. Das Präparat wird schliesslich am besten durch Umkristallisieren aus Toluol oder Xylol gereinigt.

Der zu dem Versuch notwendige rohe Natriumformylessigester wird nach Wislicenus[2]) erhalten, indem man Essigester und Ameisensäureester zu etwa gleichen Teilen gemischt langsam zu der doppelten Menge Aether zutropfen lässt, unter welchem sich Natriumdraht (im Mengenverhältnis von 1 Atom auf 1 Mol. Essigester) befindet. Unter Wasserstoffentwicklung scheidet sich eine gelbliche Masse ab, welche aus verschiedenartigen Natriumverbindungen besteht. Die Reaktion ist nach 48 Stunden in der Kälte vollendet. Das über Flanell und Papier abgesaugte Natriumsalz wird auf Tontellern getrocknet, zerrieben und zur Reinigung nochmals mit Aether ausgelaugt. Man erhält so ein nahezu farbloses, staubendes Pulver, welches ca. 70% Reinsubstanz enthält.

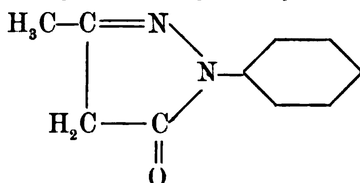
Eigenschaften: Farblose Nädelchen (aus Toluol); sintert von 160° an zusammen und schmilzt bei 163—164°. Aeusserst leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether. Sublimiert unter teilweiser Zersetzung.

---

[1]) Ber. **29** (1896) 253.

[2]) Ber. **20** (1887) 2931; s. auch Ber. **25** (1892) 1047.

N-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon,

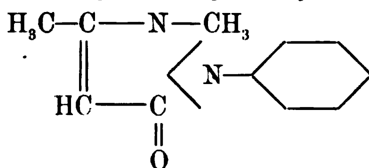


Nach Knorr[1]) werden 100 g Phenylhydrazin zu 125 g Azetessigester gegeben. Das gebildete Wasser wird abgehoben und das ölige Kondensationsprodukt etwa 2 Stunden im Wasserbade erwärmt, bis eine Probe beim Erkalten oder Uebergiessen mit Aether ganz fest wird. Die noch warme flüssige Masse wird unter Umrühren in wenig Aether eingegossen, der ein wenig gebildeten Farbstoff aufnimmt, die ausgeschiedene blendend weisse Kristallmasse mit Aether gewaschen und bei 100° getrocknet.

Die Ausbeute ist quantitativ und das Produkt ohne weiteres rein.

Eigenschaften: Derbe Prismen (aus Wasser) vom Schmp. 127°. Destilliert fast unzersetzt. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol.

1,2,3-Phenyldimethyl-5-pyrazolon,



Antipyrin.

Man erhitzt nach Knorr[2]) ein Gemisch gleicher Teile N-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, Jodmethyl und Methylalkohol im Rohr auf 100°. Die Reaktionsmasse wird durch Kochen mit wässeriger schwefliger Säure entfärbt, der Alkohol wird abdestilliert, und durch Zusatz von konzentrierter Natronlauge das Antipyrin als Oel abgeschieden. Die Substanz wird mit Chloroform oder Benzol ausgeschüttelt und aus Toluol umkristallisiert.

Nach Grandmougin, Havas und Guyot[3]) kann man auch mit Dimethylsulfat methylieren. Man löst hiezu 1 Molekül Aetznatron in möglichst wenig Wasser, fügt die Lösung von 1 Molekül Methylphenylpyrazolon in Methylalkohol hinzu und methyliert bei Siedetemperatur mit 1,1 Molekül Dimethylsulfat. Die Operation wird am besten in einem

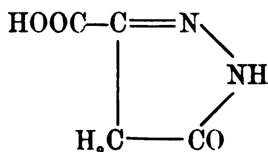
[1]) Ber. **16** (1883) 2597.
[2]) Ber. **17** (1884) 549.
[3]) Chem. Ztg. **37** (1913) 812.

Rundkolben vorgenommen, welcher mit Quecksilberverschluss, Kühler, Tropftrichter und einem gut wirkenden Rührer versehen ist. Nachdem alles Dimethylsulfat zugegeben ist, turbiniert man bis zum Erkalten, dampft die Hauptmenge des Alkohols ab, verdünnt mit warmem Wasser, filtriert von Verunreinigungen ab und zieht das Antipyrin mit Benzol aus. Durch Umkristallisieren aus Toluol lässt sich dasselbe reinigen.

Ausbeute 80%.

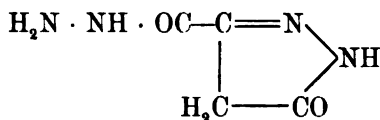
Eigenschaften: Schöne, farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 113°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer löslich in Aether und Ligroin. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid rot gefärbt.

5-Pyrazolon-3-karbonsäure,



Den Aethylester der 5-Pyrazolon-3-karbonsäure erhält man nach Rothenburg[1]) in folgender Weise:

Man fügt zu dem mit dem 4—5fachen Gewicht Alkohol verdünnten Oxalessigester langsam die berechnete Menge Hydrazinhydrat, wobei Erwärmung eintritt. Dann erhitzt man $^1/_2$ Stunde lang zum Sieden und lässt erkalten, wobei sich die gesamte Menge des Pyrazolon-3-karbonylhydrazins,



das nebenbei gebildet wird, ausscheidet. Man filtriert ab, destilliert den Alkohol ab und giesst heiss in eine Schale, wobei die Masse vollständig erstarrt. Man saugt ab, wäscht mit Aether und kristallisiert aus Aetheralkohol (flache Nadeln), oder aus gleichen Volumen Alkohol, Eisessig und Wasser (weingelbe, grosse Prismen) um. Schmp. 179°.

Zur Verseifung kocht man den Ester einige Zeit mit konzentrierter Salzsäure bis zur Lösung, dampft ein, dunstet mehrere Male mit Alkohol ab und kristallisiert aus verdünntem Alkohol um.

Eigenschaften: Kristallinische Masse, die sich oberhalb 250° zersetzt. In Ammoniak und Alkalien mit gelblicher Farbe löslich.

---

[1]) J. prakt. Chem. (2) **51** (1895) 53.

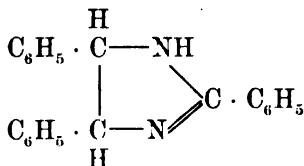
Kochen sich kundgebende lebhafte Reaktion einzutreten beginnt. Nachdem die Reaktion nachgelassen, wird weiter erhitzt, bis im Kühlrohr das Destillat zu erstarren beginnt. Dann lässt man erkalten, zerkleinert die erstarrte Masse nach dem Zerschlagen des Kolbens und zieht sie zweimal mit je der doppelten Gewichtsmenge Aether aus. Der nicht gelöste Teil wird in der 4fachen Menge Pyridin aufgelöst. Beim Erkalten der kochend heiss filtrierten Lösung kristallisiert das Lophin zum weitaus grössten Teil rein aus.

Die Ausbeute beträgt etwa $^1/_3$ des zur Darstellung des angewandten Hydrobenzamids verwendeten Benzaldehyds.

Das für die Operation notwendige Hydrobenzamid, $(C_6H_5 \cdot CH)_3N_2$, erhält man, indem man Benzaldehyd mit konzentriertem wässerigem Ammoniak 8 Tage zusammen stehen lässt, die gebildete Kristallmasse mit Wasser und Aether wäscht und aus Alkohol umkristallisiert (Schmp. 110°).

Eigenschaften: Feine Nadeln vom Schmp. 275°. Destilliert unzersetzt. Unlöslich in Wasser. 100 Teile absoluter Alkohol lösen bei 21° 0,88 Teile, bei Siedehitze 2,72 Teile. 100 Teile Aether lösen bei 20—21° 0,32 Teile.

α, β, μ-Triphenyldihydroglyoxalin,



Amarin.

Bahrmann[1]) empfiehlt folgende Darstellungsweise:

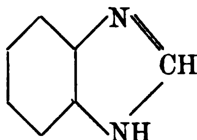
Man erhitzt Hydrobenzamid (s. unter Lophin) 3—4 Stunden lang (bei grösseren Mengen etwas länger) auf ca. 130°. Das so erhaltene Rohprodukt bildet eine schwach braungelbe, durchsichtige, glasartige Masse. Es wird in heissem Alkohol gelöst und die Lösung heiss mit Salzsäure neutralisiert. Beim Erkalten setzt sich das Amarinchlorhydrat in kleinen, farblosen Kristallen ab. Diese werden von der Mutterlauge getrennt, abgepresst und wieder in heissem Alkohol gelöst. Beim Versetzen dieser Lösung mit Ammoniak scheidet sich das Amarin als weisse, geronnene Masse, beim Erkalten auch noch gut kristallisiert aus. Nach Entfernen der Mutterlauge wird das Produkt wiederholt mit heissem Wasser ausgezogen, in verdünnter Essigsäure gelöst, abermals mit Ammoniak gefällt und nun noch aus Alkohol oder Aether umkristallisiert.

[1]) J. prakt. Chem. (2) **27** (1883) 296.

Es ist zweckmässig, das Amarin zweimal in der angegebenen Weise zu fällen. Das erste Mal wird es nämlich von den in Alkohol löslichen, das zweite Mal von den in Essigsäure unlöslichen Beimengungen (besonders von Lophin) getrennt.

Eigenschaften: Säulen (aus wasserhaltigem Alkohol), welche $^1/_2$ Mol. Kristallwasser enthalten und bei 100° schmelzen. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 130—131°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmeckt schwach bitter. Die alkoholische Lösung reagiert stark alkalisch.

Benzimidazol,

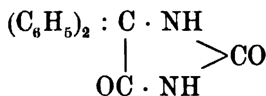


o-Phenylenformamidin.

Nach Grassi-Christaldi und Lombardi[1]) mischt man 44 g Chloroform und 50 g Kaliumhydroxyd (gelöst in 170 ccm Alkohol) mit 20 g o-Phenylendiaminchlorhydrat. Es tritt starke Wärmeentwicklung und gleichzeitig Isonitrilgeruch auf, der allmählich wieder verschwindet, wenn das Ganze 1 Stunde auf etwa 50° gehalten wird. Man destilliert dann den Alkohol und den Chloroformüberschuss im Vakuum ab, behandelt den Rückstand mit Wasserdampf und schüttelt die hinterbleibende alkalische Lösung mit Aether aus. Die Lösung wird eingedampft, der Rückstand mit etwas Aether von harzigen Stoffen befreit und dann aus Wasser oder Alkohol umkristallisiert.

Eigenschaften: Rhombische Kristalle (aus Alkohol) vom Schmp. 170°. Siedet oberhalb 360°. Leicht löslich in Säuren und daraus mit Ammoniak fällbar. Auch in Alkalien löslich.

5,5-Diphenylhydantoin,



Diphenylhydantoin lässt sich aus Benzil und Harnstoff nach H. Biltz und K. Seydel[2]) bequem in folgender Weise erhalten:

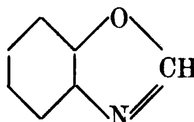
Eine siedende Lösung von 5 g Natrium in 600 ccm Alkohol wird mit 12 g Harnstoff (etwa $1^1/_2$ Mol.) und nach dessen Lösung mit 25 g Benzil versetzt. Nach halbstündigem Kochen wird die Hälfte des Alkohols

[1]) Gazz. chim. ital. **25** I, 224; Ber. **28** (1895) 392 R.
[2]) Ber. **44** (1911) 411.

abdestilliert und der Rückstand mit etwa 2 Liter Wasser und etwas Natriumazetat versetzt. Am nächsten Tage wird das ausgeschiedene Diphenylazetylendiurein (ewa 8 g) abgesaugt und das Filtrat mit Kohlendioxyd gesättigt. Es fallen 20—21 g Diphenylhydantoin in kleinen Kristallen aus. Zur Reinigung wird das Präparat entweder mit verdünnter Natronlauge gelöst und das Filtrat mit Kohlendioxyd gefällt, oder es wird aus Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser umkristallisiert.

Eigenschaften: Kristalle vom Schmp. 286°.

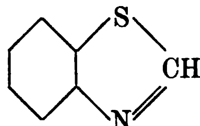
Benzoxazol,



Benzoxazol wird am einfachsten erhalten, wenn man nach Niementowski[1]) ein Gemisch molekularer Mengen o-Amidophenol und Formamid der trockenen Destillation unterwirft. Benzoxazol geht dann in befriedigender Ausbeute über.

Eigenschaften: Prismen vom Schmp. 30,5°. Sdp. 182,5°.

Benzthiazol,



Nach Reissert[2]) verfährt man folgendermassen:

Je 30 g benzthiazolkarbonsaures Natrium (s. unter Benzthiazolkarbonsäure) werden mit 60 g 10proz. Salzsäure und 100 g Wasser am Rückflusskühler gekocht, bis das Salz vollkommen verschwunden ist und sich an seiner Stelle ein hellgelbes Oel abgeschieden hat. Man macht nun alkalisch, äthert dreimal aus, trocknet die Aetherlösung mit Chlorkalzium, treibt den Aether ab und reinigt das Benzthiazol durch fraktionierte Destillation.

Ausbeute 18 g (90% der Theorie).

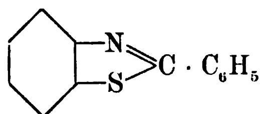
Eigenschaften: Flüssigkeit vom Sdp. 230°. Kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Alkohol. Reagiert neutral.

---

1) Ber. **30** (1897) 3064.

2) Ber. **38** (1905) 3432.

μ-Phenylbenzothiazol,



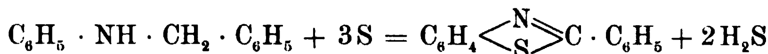
Benzenylamidothiophenol.

Nach H. Erdmann[1]) verfährt man in folgender Weise:

90 g Benzylanilin werden in einem Fraktionierkolben mit 100 g Schwefel innig gemischt und im Oelbade auf 180° erhitzt. Das bei der Reaktion in grossen Mengen auftretende Schwefelwasserstoffgas wird in die untere Oeffnung eines Bunsenbrenners geleitet und so unschädlich gemacht. Man steigert die Temperatur des Oelbades allmählich auf 220° und erhält so lange auf dieser Temperatur, als noch Schwefelwasserstoff entweicht. Dann versieht man den Fraktionierkolben mit einer Vorlage und verbindet den Apparat mit der Saugpumpe. Während der Fraktionierkolben anhaltend auf 220° erhitzt wird, destilliert nun das Reaktionsprodukt unter stark vermindertem Druck ab. Das übergegangene Produkt kristallisiert man aus Alkohol um.

Statt das geschmolzene Rohprodukt unter vermindertem Druck zu destillieren, kann man ihm auch das Phenylbenzothiazol durch Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure entziehen. Die filtrierte salzsaure Lösung gesteht auf Zusatz des 3—4fachen Volumens Wasser zu einem Brei weisser Nädelchen, in denen die fast reine Verbindung vorliegt.

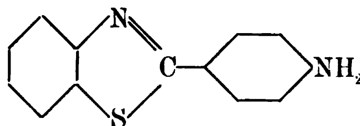
Der Reaktionsverlauf lässt sich durch folgende Gleichung wiedergeben:



$$C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 + 3S = C_6H_4{<}^{N}_{S}{>}C \cdot C_6H_5 + 2H_2S$$

Eigenschaften: Farblose Nadeln vom Schmp. 115°. Der Geruch erinnert namentlich beim Erwärmen an den der Teerosen und Geranien.

μ, p-Amidophenyl-p-toluthiazol,



Dehydrothiotoluidin.

Nach H. Erdmann[1]) verfährt man folgendermassen:

Man beschickt einen Rundkolben mit langem Halse mit 107 g p-Toluidin, 100 g Naphthalin und 60 g Schwefel und erhitzt im Oelbade. Sobald die Temperatur auf 180° gestiegen ist, beginnt eine lebhafte Ent-

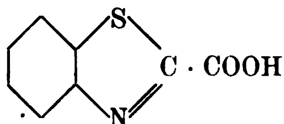
[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

wicklung von Schwefelwasserstoff; man verschliesst alsdann den Kolben mit einem durchbohrten Stopfen, durch dessen Oeffnung man mit Hilfe eines Glasrohres und eines Gummischlauches das Schwefelwasserstoffgas in die untere Oeffnung eines Bunsenbrenners leitet und so unschädlich macht. Man steigert nun die Temperatur bis auf ungefähr 210°, so dass das Naphthalin ins Sieden gerät und erhält auf dieser Temperatur, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung aufhört. Die Schmelze giesst man noch heiss auf ein Eisenblech aus, pulvert nach dem Erkalten und kocht mit einer Mischung von 450 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 900 ccm Wasser aus. Das Dehydrothiotoluidin löst sich darin leicht auf, beim Erkalten scheidet sich auf der Oberfläche der Lösung eine feste Schicht ab, welche aus Naphthalin und einer kleinen Menge von Verunreinigungen besteht. Man hebt diese Schicht sofort nach dem Erstarren ab, verdünnt die gelbe und vollkommen durchsichtige schwefelsaure Lösung mit etwa 2 Liter Wasser und trägt das ausgefallene unlösliche Salz nach dem Auswaschen in eine heisse Lösung von ca. 400 g Kristallsoda ein. Das ausgeschiedene Dehydrothiotoluidin saugt man ab, trocknet auf dem Wasserbade und kristallisiert aus Amylalkohol um.

Die Ausbeute beträgt ca. 150 g.

Eigenschaften: Lange, gelbliche, irisierende Nadeln (aus Amylalkohol), welche bei 190—191° schmelzen. Siedet bei 434° (unter 766 mm Druck) fast unzersetzt. Sehr leicht löslich in Eisessig, ziemlich löslich in heissem Amylalkohol, weniger in heissem Aethylalkohol; nur wenig löslich in Benzol und in Aether. Alle diese Lösungen fluoreszieren grün oder blau.

Benzthiazolkarbonsäure,



Benzthiazolkarbonsäure erhält man nach Reissert[1]) in folgender Weise:

40,6 g thiooxanilsaures Natrium (s. unten) werden in 480 g 5proz. Natronlauge gelöst. Zu dieser Lösung lässt man unter Umschwenken 900 g einer 20proz. Ferrizyankaliumlösung langsam zufliessen. Die Lösung nimmt dabei starken Isonitrilgeruch an. Schon während der Oxydation beginnt die Ausscheidung eines kristallinischen, kaum gefärbten Niederschlages. Man lässt einige Zeit stehen, filtriert ab und säuert das Filtrat an; hierbei fällt noch eine kleine Menge Benzthiazolkarbonsäure aus; der Rest lässt sich durch Ausäthern gewinnen. Der aus der alkalischen Lösung

[1]) Ber. **37** (1904) 3731.

umkristallisierte Niederschlag besteht aus fast ganz reinem benzthiazolkarbonsaurem Natrium, welches in Wasser sehr schwer löslich ist.

Ausbeute 33,5 g Natriumsalz und 4 g freie Säure (94,5% der Theorie).

Die Reinigung der Benzthiazolkarbonsäure geschieht am besten in der Weise, dass man ihr Natriumsalz aus Wasser umkristallisiert, dann in möglichst wenig lauwarmem Wasser löst und mit Salzsäure fällt. Man erhält die Säure so in kleinen Nädelchen (Schmp. 108°, unter heftigem Aufschäumen).

Das für die obige Operation nötige thiooxanilsaure Natrium stellt man nach Reissert[1]) über den Thiooxanilsäureäthylester dar. 50 g Oxanilsäureester[2]) werden im Rundkolben am Rückflusskühler im Oelbade in 500 g Xylol gelöst; in die siedende Lösung trägt man 14 g feingepulvertes Phosphorpentasulfid (ber. 11,5 g) ein. Die Mischung wird unter zeitweiligem Umschwenken eine Stunde im kräftigen Sieden erhalten, wobei sie sich zunächst rotgelb, dann tiefrot färbt, während sich an den Kolbenwandungen dunkelbraune Massen absetzen. Die Lösung wird heiss filtriert und der Rückstand mit Xylol ausgewaschen. Beim Erkalten scheiden sich noch geringe Mengen schmieriger Nebenprodukte ab. Die davon abgetrennte Xylollösung wird mit Wasserdampf destilliert; das übergehende Xylol ist durch kleine Mengen saurer, flüchtiger Nebenprodukte gelb gefärbt. Der im Kolben verbleibende ölige Rückstand wird vom Wasser getrennt, mit etwas Natriumkarbonatlösung durchgeschüttelt und mit Aether extrahiert; die ätherische Lösung wird mit Chlorkalzium getrocknet und der Aether abdestilliert. Der Rückstand bildet eine dunkelbraunrote Flüssigkeit (ca. 51,5 g) und besteht grösstenteils aus Thiooxanilsäureester, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot COOC_2H_5$.

51,5 g dieses rohen Esters werden in 10proz. Natronlauge gelöst, vom Ungelösten abfiltriert; nach kurzem Stehen wird die klare Lösung mit Salzsäure versetzt. Dabei scheidet sich die Säure als voluminöse, rötlichgelbe Kristallmasse ab. Sie wird zur Reinigung nochmals in Natriumkarbonatlösung aufgenommen, wobei ein Gemisch von Thio- und Dithiooxanilid in geringer Menge zurückbleibt, und wieder mit Salzsäure gefällt und mit Wasser ausgewaschen.

Ausbeute 35 g Säure (73% der Theorie).

Zur Ueberführung in das Natriumsalz werden 90,5 g Säure, ev. unter gelindem Erwärmen, in 200 ccm 96proz. Alkohol gelöst, zu der

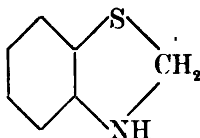
[1]) Ber. 37 (1904) 1372.

[2]) Oxanilsäureester wird nach Klinger (Ann. 184 [1877] 263) erhalten durch 4-5 Stunden langes Kochen von 250 g Oxalsäurediäthylester mit 156 Teilen Anilin. Man zieht die Masse mit warmem 90proz. Alkohol aus und verdunstet die alkoholische Lösung. Tafeln oder Prismen vom Schmp. 66—67°.

kalten Lösung 200 g 10proz. Natronlauge zugesetzt, worauf man den sofort entstehenden dicken Brei gut durchrührt. Dann saugt man ab, wäscht mit Alkohol nach, bis dieser fast farblos abläuft, trocknet auf Ton und kristallisiert aus 50proz. Alkohol um. (Hellgelbe, glänzende Blättchen.)

E i g e n s c h a f t e n : Kleine Nädelchen, die bei 108° unter heftigem Aufschäumen und Zerfall in Benzthiazol und Kohlensäure schmelzen. Schwer löslich in Wasser, leicht in Azeton.

Benzothiazolin,



Zur Gewinnung von Benzothiazolin verfährt man nach M. C l a a s z [1]) folgendermassen: 4,8 g Amidothiophenolchlorhydrat werden in 100 ccm Wasser im Scheidetrichter gelöst, mit 40—50 ccm Aether überschichtet und mit 2,3 ccm 40proz. Formaldehydlösung kurze Zeit durchgeschüttelt. Die Kondensation erfolgt momentan. Die getrocknete und filtrierte Aetherlösung hinterlässt ein gelbes, zähes Oel, das in Alkohol und Ligroin unlöslich, in Aether schwer, in Chloroform sehr leicht löslich ist.

Das für den Versuch notwendige o-Amidothiophenol erhält man am einfachsten nach folgendem Verfahren von A. W. H o f m a n n [2]): Man verschmilzt in einem Kupfertiegel mit 200 g Kaliumhydroxyd, das mit wenig Wasser angefeuchtet ist, 50 g μ-Phenylbenzothiazol. Die Schmelze ist nach 10—15 Minuten beendet. Sobald die Masse heftig aufschäumt, wird die Flamme entfernt. Während der Operation entwickeln sich scharfe Dämpfe; man muss daher unter einem gut wirkenden Abzug oder im Freien arbeiten. Die einigermassen erkaltete Schmelze wird nunmehr mit siedendem Wasser übergossen; man erhält eine dunkel gefärbte Lösung, in welcher etwas nicht umgewandeltes Ausgangsmaterial suspendiert ist. Die Flüssigkeit, in welcher sich neben Kaliumbenzoat das Kaliumsalz des Amidothiophenols befindet, wird mit Salzsäure nahezu neutralisiert, wobei stets etwas von dem Thiophenol in Freiheit gesetzt wird, welches sich an der Luft oxydiert und alsbald zum Disulfid erstarrt. Das so gebildete Disulfid wird abfiltriert, und das stark verdünnte Filtrat allmählich mit einer Lösung von Kaliumdichromat versetzt, welches sofort einen bräunlichen Niederschlag hervorbringt. Dieser Niederschlag ist eine Mischung von dem Disulfid mit hydratischem Chromoxyd. Sobald der

[1]) Ber. **45** (1912) 1030.
[2]) Ber. **20** (1887) 2260.

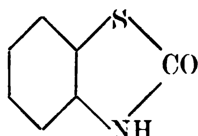
Niederschlag anfängt, eine sehr dunkle Färbung anzunehmen, muss man mit dem Bichromatzusatz aufhören. Die Scheidung des Disulfids vom Chromschlamm wird durch mehrfaches Auskochen mit Alkohol bewerkstelligt. Bei richtiger Ausführung der Operation erhält man 70 bis 75% der theoretischen Ausbeute an o-Amidophenyldisulfid.

Aus dem Disulfid wird das Thiophenol dargestellt durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure; die entzinnte Lösung liefert beim Eindampfen das Chlorhydrat des o-Amidothiophenols in schönen Kristallen.

Da das Amidothiophenol auf der Haut böse Entzündungen hervorruft, so arbeite man mit aller Vorsicht und schütze die Hände durch Handschuhe!

Eigenschaften: Gelbes Oel vom Sdp. 270°.

Benzothiazolon,

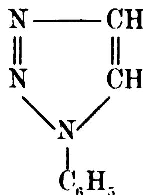


Benzothiazolon lässt sich nach M. Claasz[1]) durch Einwirkung von Phosgen auf o-Amidothiophenol erhalten.

8 g Amidothiophenolchlorhydrat (s. darüber beim Benzothiazolin) werden im Scheidetrichter in ca. 100 ccm Wasser gelöst, mit Aether überschichtet und mit der berechneten Menge Sodalösung durchgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird dann abgehoben, mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und mit 25 g einer 20proz. Phosgenlösung in Toluol versetzt. Unter Erwärmung tritt Reaktion ein. Die abgespaltene Salzsäure fällt $^2/_3$ des Amidothiophenols wieder als Chlorhydrat, das abfiltriert wird. Das Filtrat wird eingedampft und der ölige Rückstand, welcher alsbald erstarrt, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. — Ausbeute 2,5 g.

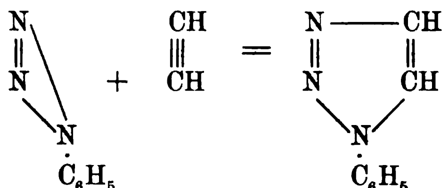
Eigenschaften: Feine weisse Nadeln vom Schmp. 128°.

1-Phenyl-1,2,3-triazol,



Phenylazid lässt sich mit Azetylen zu Phenyltriazol kondensieren. Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema:

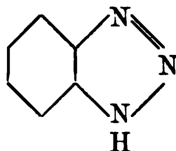
[1]) Ber. **45** (1912) 1030.



Nach Dimroth und Fester[1]) erhitzt man 20 g Azeton, das bei 0° mit reinem und trockenem Azetylen gesättigt wurde, mit 1 g Phenylazid im Einschmelzrohr 40 Stunden im kochenden Wasserbade. Das Zuschmelzen Azetylen enthaltender Glasröhren macht Schwierigkeit, da der sich in feiner Verteilung ausscheidende Kohlenstoff das Glas brüchig macht. Man verdrängt deshalb vorher das Azetylen aus dem Gasraum der Röhre durch Kohlendioxyd. Verdunstet man das Azeton, so hinterbleibt Phenyltriazol in schönen, nur schwach bräunlich gefärbten Kristallen. Man kristallisiert es aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle um. Ausbeute 1,1 g.

Eigenschaften: Angenehm aromatisch riechende Kristalle vom Schmp. 56°. Mässig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heissem. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Azimidobenzol,



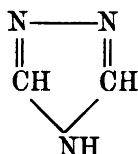
Benzo-1,2,3-triazol

Nach Ladenburg[2]) lässt man zu einer sehr verdünnten, mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von o-Phenylendiaminsulfat (1 Mol.) unter Kühlung eine verdünnte Lösung von Kaliumnitrit (1 Mol.) zutropfen. Dann erhitzt man zum Kochen, filtriert von einer kleinen Menge schwarzen Harzes ab, schüttelt mehrmals mit Aether aus, trocknet die ätherische Lösung und destilliert den Aether ab. Es hinterbleibt ein braunes Oel, das bald kristallinisch erstarrt. Das Produkt wird durch mehrfache Kristallisation aus einem Gemisch von Benzol und Toluol gereinigt und so in weissen Kristallen erhalten.

Eigenschaften: Weisse, perlmutterglänzende Nadeln vom Schmp. 99—100°.

[1]) Ber. **43** (1910) 2222.
[2]) Ber. **9** (1876) 221.

1,3,4-Triazol,



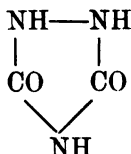
Am einfachsten erhält man sym. Triazol, wenn man nach Pellizzari[1]) äquimolekulare Mengen von Formylhydrazid und Formamid langsam auf 100° erwärmt, wobei Wasser und Ammoniak entweicht. Nach einer halben Stunde steigert man die Temperatur, und bei 260° destilliert fast reines Triazol über, das zur völligen Reinigung nur noch einmal umsublimiert werden muss. Ausbeute etwa die Hälfte der Theorie.

Statt von Formylhydrazin auszugehen, kann man auch ein Gemisch von 1 Mol. Hydrazinchlorhydrat und 2 Mol. Formamid oder auch 2 Mol. Ammoniumformiat anwenden. Doch ist in diesem Fall die Ausbeute schlechter.

Zur Darstellung des Formhydrazids, $HCO \cdot NH \cdot NH_2$, vereinigt man nach Curtius, Schöfer und Schwan[2]) molekulare Mengen Ameisensäureester und Hydrazinhydrat. Das Gemisch erwärmt sich und erstarrt im Vakuum nach mehrtägigem Stehen zu grossen, durchsichtigen Tafeln. Man saugt dieselben ab und lässt die Mutterlauge von neuem kristallisieren. Infolge der bedeutenden Löslichkeit der Substanz ist es schwer, eine vollständige Ausbeute zu erzielen. Zur Reinigung kristallisiert man aus wenig warmem, absolutem Alkohol um. (Hygroskopische Tafeln vom Schmp. 54°.)

Eigenschaften: Das sym. Triazol kristallisiert in langen, fast geruchlosen, farblosen Nadeln (aus trockenem Aether) vom Schmp. 120—121°, sublimiert noch vor dem Schmelzen. Sdp. 260°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Urazol,



Hydrazidikarbonimid, 3,5-dioxy-1,2,4-triazol.

Nach Stollé und Krauch[3]) werden 10 g Biuret (1 Mol.) mit 20 g Hydrazinhydrat (4 Mol.) im Fraktionierkolben 3 Stunden auf 108°

[1]) Gazz. chim. ital. **24** II, 222; Ber. **27** (1894) 801 R.

[2]) J. prakt. Chem. (2) **51** (1895) 180.

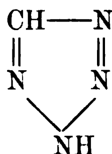
[3]) J. prakt. Chem. **88** (1913) 313; s. auch Ann. **283** (1894) 41; Gazz. chim. ital. **24** (1894) 499, Bd. I.

erhitzt. Während des Erhitzens zeigt sich lebhafte Ammoniakentwicklung und die Masse wird allmählich fest. Alsdann wird im Vakuum das überschüssige Hydrazinhydrat abgetrieben. Der weisse Rückstand wird in heissem Wasser gelöst und nach dem Erkalten von ausgeschiedenem unveränderten Biuret filtriert. Man setzt dann verdünnte Salzsäure zu und schüttelt mit Benzaldehyd, wobei Benzalazin ausfällt. Es wird filtriert und das Filtrat nach dem Durchschütteln mit Aether auf dem Wasserbade eingedampft.

Ausbeute 5 g reines Urazol.

Eigenschaften: Urazol kristallisiert in farblosen, schuppenförmigen, matten Tafeln und Blättchen, die sich in Wasser sehr leicht lösen. Schmp. 244°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, äusserst schwer in Aether. Reagiert sauer und reduziert ammoniakalische Silberlösung.

Tetrazol,

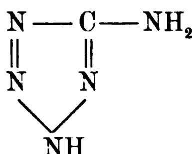


Nach Dimroth und Fester[1]) werden je 40 ccm alkoholische $1^1/_2$proz. Stickstoffwasserstofflösung mit $1^1/_2$ ccm wasserfreier Blausäure 2—3 Tage auf 100° erhitzt. Nach dem Verdunsten des Alkohols erhält man das Tetrazol als hygroskopische Kristalle.

Ausbeute ca. 80% der Theorie.

Eigenschaften: Glänzende farblose Prismen (aus Toluol + Alkohol), Blättchen (aus Alkohol) vom Schmp. 155°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Azeton und Eisessig, schwer in Aether und Benzol. Reagiert sauer. Die Salze sind explosiv.

5-Amidotetrazol,



Amidotetrazotsäure.

Amidotetrazol lässt sich nach Thiele[2]) leicht aus Diazoguanidinnitrat erhalten. 137 g Amidoguanidinnitrat (1 Mol.) werden mit 200 ccm (1 Mol.) 5fach normaler Salpetersäure übergossen. In das Ge-

[1]) Ber. **43** (1910) 2223.

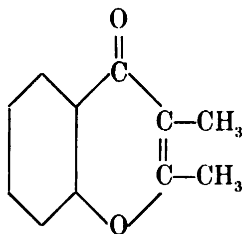
[2]) Ann. **270** (1892) 46, 45.

misch lässt man 5fach normale Natriumnitritlösung einlaufen, bis alles Amidoguanidin in Diazoguanidin umgewandelt ist, was am Auftreten freier salpetriger Säure und Gelbfärbung der Flüssigkeit zu bemerken ist. Man verhindert während der Diazotierung durch Kühlen mit Wasser, dass die Temperatur 40° übersteigt, lässt aber andererseits das Thermometer auch nicht zu sehr heruntergehen, damit das Amidoguanidinnitrat rasch in Lösung geht. Eine Zersetzung des entstehenden Diazonitrates ist dabei nicht zu befürchten.

Die so erhaltene Lösung versetzt man mit 1 Mol. festem Natriumazetat und kocht die Flüssigkeit auf. Beim Erkalten erfüllt sich die ganze Flüssigkeit mit Blättern von Amidotetrazol. Durch Umkristallisieren aus reinem Wasser wird die Substanz leicht rein erhalten.

Eigenschaften: Glänzende Blätter oder grosse Prismen, welche 1 Mol. Kristallwasser enthalten und mit saurer Reaktion schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether löslich sind. Schmp. 203° (korr.).

2,3-Dimethylchromon,



Dimethylchromon lässt sich nach Petschek und Simonis[1]) nach folgender Methode erhalten:

50 g kristallisiertes, trockenes Phenol werden in 50 g Methylazetessigester gelöst, mit 75 g Phosphorpentoxyd versetzt und gut durchgerührt. Meist tritt sogleich eine heftige Reaktion ein, die zweckmässig durch Kühlen gemildert wird. Nach einer Viertelstunde erwärmt man auf dem siedenden Wasserbade und zwar unter Durchrühren 2 Stunden lang. Man lässt dann ein wenig erkalten, versetzt wiederum mit 50 g Phenol und 50 g Phosphorpentoxyd und erhitzt nach gutem Umrühren weitere 2 Stunden unter Einsenken des Kolbens in das siedende Wasser. Durch eine dritte gleichartige Behandlung kann die Ausbeute noch erhöht werden.

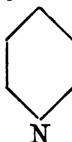
Das dunkle zähe Reaktionsgemisch wird nun mit Wasser behandelt, dann mit der Hälfte der zur Neutralisation der Phosphorsäure erforderlichen Menge Natronlauge versetzt, mit Kochsalz gesättigt und er-

[1]) Ber. **46** (1913) 2015.

schöpfend ausgeäthert. Der Aether wird durch Ausschütteln mit einer 5proz. Kalilauge (in Portionen, bis diese farblos ist) von Phenol befreit, mit wenig Wasser gewaschen, getrocknet und zum grössten Teil abdestilliert. Durch Verdunsten der letzten Aetherreste an einem kühlen Ort scheidet sich das Dimethylchromon in grossen gelblichen Kristallen von relativ grosser Reinheit aus. Ausbeute bis 17 g (d. i. 25% der Theorie). Man kristallisiert die Substanz aus wässerigem Alkohol oder aus heissem Wasser um.

Eigenschaften: Aus verdünntem Alkohol kristallisiert das 2,3-Dimethylchromon in wasserklaren Rhomben, aus heissem Wasser in dicken, farblosen Spiessen. Schmp. 97°. Die Substanz ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Eisessig, Benzol, Alkohol und Azeton, weniger leicht in Aether. 100 Teile Wasser lösen bei 0° 0,5 g, bei 15° 1,5 g und bei 100° 4,5 g. Mit Wasserdämpfen ist die Substanz flüchtig. Die Lösung der Verbindung in 25proz. Salzsäure scheidet, der freiwilligen Verdunstung überlassen, das Chlorhydrat $C_{11}H_{10}O_2 \cdot HCl$ als weisse kristallinische Substanz aus.

Pyridin,



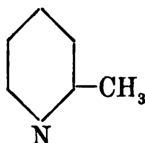
Pyridin lässt sich rationell nur in grösserem Maßstab gewinnen. Um aus dem technischen gereinigten Produkt ganz reines Pyridin zu erhalten, verfährt man nach Ladenburg[1]) folgendermassen:

Man löst 20 g Pyridin in 100 g 10proz. Salzsäure und versetzt mit einer Lösung von 135 g Quecksilberchlorid in 1 Liter heissem Wasser. Beim Erkalten kristallisiert die Doppelverbindung, $C_5H_5NHCl \cdot 2HgCl_2$, in feinen Nadeln vom Schmp. 176°. Durch Umkristallisieren aus kochendem Wasser wird die Substanz in etwas derberen Nadeln vom Schmp. 177—178° gewonnen. Aus diesem Salz wird durch Destillation mit Aetznatron die Base wieder abgeschieden. Sie wird durch mehrtägiges Stehen über festem Kaliumhydroxyd getrocknet und dann destilliert, wobei sie vollkommen konstant bei 115° siedet.

Eigenschaften: Charakteristisch riechende Flüssigkeit, welche, wenn rein, in der Kälte zu schönen Nadeln erstarrt, die dann bei 38,2° schmelzen. Sdp. 18,5° bei 12 mm Druck, 28,3° bei 21,9 mm, 34,3° bei 30,66 mm, 45,3° bei 60 mm, 50,8° bei 93,28 mm, 115,1° bei 760 mm. Spez. Gew. 0,9855 bei 15°. Mischbar mit Wasser und fast allen organischen Solventien.

[1]) Ann. **247** (1888) 6.

2-Pikolin,



α-Methylpyridin.

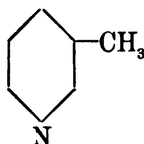
Reines α-Pikolin kann nach L a d e n b u r g und L a n g e [1]) leicht in folgender Weise aus dem käuflichen Pikolin (aus Knochenteer) abgeschieden werden:

50 g der bei 128—134° siedenden Fraktion des technischen Produktes werden in 170° verdünnter, etwa 11proz. Salzsäure gelöst. Dazu setzt man etwas rauchende Salzsäure und dann eine heisse Lösung von 312 g Quecksilberchlorid in 4500 g Wasser. Beim Erkalten kristallisiert das Doppelsalz in grossen glänzenden Prismen und Blättern; einige Stunden später beginnt auch das Pyridindoppelsalz (s. unter Pyridin) anzuschiessen, und dies ist der Moment, wo die Mutterlauge durch Absaugen getrennt werden muss. Das gewonnene Salz wird einmal aus heissem Wasser unter Zusatz von wenig Salzsäure umkristallisiert, wodurch man es in schönen Prismen vom Schmp. 154° erhält. Durch Zerlegung desselben mit Natronlauge erhält man reines α-Pikolin.

Die Ausbeute beträgt gewöhnlich 50—60% des angewandten Rohpikolins.

E i g e n s c h a f t e n : Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 129°. Spez. Gew. 0,95257 bei 10°. In allen Mengenverhältnissen mischbar mit Wasser.

3-Pikolin,



β-Methylpyridin.

Reines β-Pikolin wird nach P. S c h w a r z [2]) in folgender Weise gewonnen:

200 g Phosphorsäureanhydrid werden in einem mehrere Liter fassenden Kolben mit 100 g scharf getrocknetem Ammoniumphosphat gleichmässig überschichtet; dazu fügt man 250 g entwässertes Glyzerin

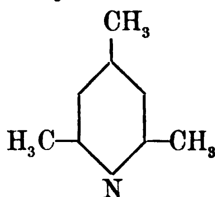
[1]) Ann. **247** (1888) 5.
[2]) Ber. **24** (1891) 1676.

und erhitzt das Ganze im Sandbade am Rückflusskühler. Wenn die Masse sich sehr stark aufbläht, entfernt man die Flamme, lässt das Gemisch zusammenfallen und erhitzt dann weiter. Nach etwa 50 Stunden wird der Kolbeninhalt mit Wasser verdünnt, unter starker Kühlung nach und nach mit Natronlauge übersättigt und der Destillation unterworfen, bis das Destillat nur noch schwach alkalisch reagiert. Da dieses die Base in starker Verdünnung enthält, so empfiehlt es sich, dasselbe mit festem Aetznatron zu versetzen und nochmals zu destillieren, wobei man das β-Pikolin schon in den ersten Anteilen fast vollständig erhält. Aus diesem Destillat wird die Base durch Aetzkali abgeschieden und über solchem getrocknet. Man gewinnt so etwa 20 g Rohprodukt.

Die Ausbeuten aus mehreren solchen Darstellungen werden vereinigt und dann einer zweimaligen Destillation unterworfen. Man erhält etwa 80% der Rohbase als Destillat vom Sdp. 140,5—143°, wovon das meiste zwischen 141 und 142° siedet. Vor- und Nachlauf sind gering und werden entfernt. Die Isolierung des reinen β-Pikolins geschieht in der beim α-Pikolin beschriebenen Weise über das Quecksilberchloriddoppelsalz, das durch Umkristallisieren rein (Schmp. 147—149°) erhalten wird.

Eigenschaften: Wie Pyridin riechende Flüssigkeit vom Sdp. 141,5° (korr. 143,5°). Spez. Gew. bei 0° 0.97256. In allen Mengenverhältnissen mischbar mit Wasser.

Sym. Kollidin,



2,4,6-Trimethylpyridin.

Kollidin wird nach Hantzsch[1]) erhalten durch Destillation von kollidindikarbonsaurem Kalzium mit Kalziumoxyd.

Wie Mai und Aschoff[2]) gezeigt haben, lässt sich die Abspaltung der Karboxyle auch ausführen unter direkter Anwendung des Kollidindikarbonsäurediäthylesters, was insofern eine Vereinfachung der Methode bedeutet, als das Kalksalz nicht erst aus diesem Ester in besonderer Operation dargestellt werden muss.

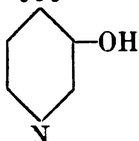
Man mischt nach den genannten Autoren 10 g des Esters mit ca. 50 g trockenem Natronkalk und unterwirft die Substanz der Destillation, wobei man zuerst mässig (im Oelbade), dann ziemlich stark erhitzt. Das

[1]) Ann. **215** (1882) 32.
[2]) Ber. **25** (1892) 374.

erhaltene Destillat wird rektifiziert. Der bei 170—172° übergehende Anteil stellt Kollidin dar. — Ausbeute 3,2 g (70% der Theorie).

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 171—172°. Spez. Gew. 0,917 bei 15°. In kaltem Wasser beträchtlich löslich; die kalt gesättigte Lösung scheidet beim Erwärmen fast alles Kollidin wieder aus.

3-Oxypyridin,

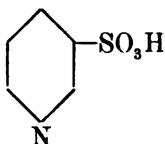


Die Darstellung von β-Oxypyridin geschieht nach Weidel und Murmann[1]) in folgender Weise:

Man bringt pyridinsulfosaures Ammonium mit etwa der 4fachen Menge Aetzkali in eine geräumige Silberschale und erhitzt im Oelbade auf 170—178°. Die Temperatur muss genau eingehalten und durch ein in die Schmelze eingesenktes Thermometer bestimmt werden. Hat man 1—2 Stunden auf die angegebene Temperatur erhitzt, so ist das Salz (das anfangs natürlich Ammoniak abgibt) quantitativ in β-Oxypyridin übergegangen. Die Schmelze wird nun in Wasser gelöst, mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion angesäuert und hierauf zur Trockne eingedampft. Der Trockenrückstand liefert beim Behandeln mit Alkohol eine Lösung, aus welcher nach dem Abdestillieren das salzsaure Oxypyridin sich abscheidet. Dieses Rohprodukt wird direkt durch Versetzen mit einer sehr konzentrierten Lösung von Natriumkarbonat zerlegt. Dabei wird das Oxypyridin in kleinen, noch dunkel gefärbten Kriställchen abgeschieden, die durch wiederholtes Umkristallisieren (ev. mit Tierkohle) sehr leicht und ohne Verlust zu reinigen sind.

Eigenschaften: Nadeln vom Schmp. 129°. Destilliert unzersetzt. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Pyridin-3-sulfonsäure,



Nach Weidel und Murmann[2]) gelingt die Sulfurierung von Pyridin am besten in folgender Weise:

[1]) Monatsh. 16 (1895) 753.

[2]) Monatsh. 16 (1895) 751; s. auch O. Fischer und C. Riemerschmid, Ber. 16 (1883) 1183.

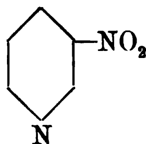
Ein Gemisch von 250 g Pyridin, 1000 g Schwefelsäure (aus 750 g konzentrierter Schwefelsäure und 250 g Schwefelsäureanhydrid) und 100 g entwässertem Aluminiumsulfat werden in einem grossen Kolben im Sandbade 40—60 Stunden auf 330—350° erhitzt. Während dieser Zeit wird die verdampfte Schwefelsäure von Zeit zu Zeit ersetzt. Das Aluminiumsulfat löst sich allmählich in der Masse auf; dabei entwickelt sich etwas schweflige Säure und, falls zu viel Säure abgedampft ist, auch Pyridin. (In letzterem Fall ist die Ausbeute in der Regel niedriger.) Nach der angegebenen Zeit hat sich fast die ganze Menge des Sulfates gelöst und der Kolbeninhalt ist in ein dickliches, braungelb gefärbtes Produkt verwandelt. Dieses wird in viel Wasser eingegossen; die Flüssigkeit wird dann mit Baryt alkalisch gemacht, vom Bariumsulfat filtriert; nach der Entfernung des nicht verbrauchten Pyridins durch Destillation wird die Flüssigkeit durch Einleiten von Kohlensäure in der Siedehitze vom überschüssigen Baryt befreit. Dabei fällt auch die in Lösung gegangene Tonerde aus. Die von der Ausscheidung abfiltrierte Lösung wird konzentriert. Aus ihr lässt sich durch Umsetzung mit der gerade notwendigen Menge Sodalösung und Eindampfen das Natriumsalz der Pyridinsulfosäure in Form sehr leicht löslicher, undeutlicher Kristallwärzchen, mit Ammoniumkarbonat das in Spiessen kristallisierende Ammonsalz, erhalten. Zur Isolierung der freien Säure fällt man durch vorsichtigen Zusatz der gerade notwendigen Menge verdünnter Schwefelsäure das Barium aus und lässt die Lösung nach dem Filtrieren eindunsten.

Ausbeute bis zu 65% des angewandten Pyridins.

Eigenschaften: Nadeln, zuweilen schmale glänzende Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol; unlöslich in Aether.

Das Natronsalz ist in Wasser leicht, in starker Natronlauge ziemlich schwer löslich.

3-Nitropyridin,



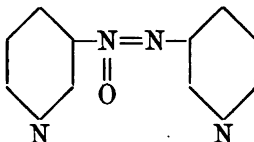
Nach F. Friedl[1]) kann man in folgender Weise Pyridin nitrieren: In einem Fraktionierkolben (Schott) von 500 ccm werden 20 ccm reinstes wasserfreies Pyridin mit 40 g 100proz. Schwefelsäure versetzt. Auf dieses Gemisch, das im Oelbade auf 290—300° erhitzt

[1]) Monatsh. **34** (1913) 759.

wird, lässt man eine Lösung von 40 g Kaliumnitrat in 80 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) in sehr kleinen Tropfen vollkommen regelmässig im Verlauf von $2^1/_2$—3 Stunden einwirken. Den Zulauf des Nitrierungsgemisches kann man in vorteilhafter Weise durch einen Trichter mit ausgezogener Kapillare erfolgen lassen, wobei man Sorge tragen muss, dass sich dieselbe nicht verstopft, indem man etwas Glaswolle vorlegt. Ausserdem ist für eine gute Kühlung der Vorlage zu sorgen, da jeder einfallende Tropfen des Nitrierungsgemisches eine heftige Reaktion auslöst und leicht Verluste entstehen können. Nach Beendigung des Zulaufes der Salpetersäure bleibt beim Erkalten im Kolben ein Kuchen von Kaliumbisulfat, der nur geringe Mengen von Nitropyridin enthält. Das Destillat besteht in der Hauptsache aus einer salpetersaueren Lösung von Pyridin und Nitropyridin, welche nach dem Versetzen mit Natriumkarbonat im Ueberschuss und etwas Lauge ausgeäthert wird. Durch Lauge wird die vorher gelbgefärbte sodaalkalische Lösung intensiv rot; nach einiger Zeit verblasst diese Färbung. Nach dem Ausäthern wird der Aether und das Pyridin abdestilliert; der ölige rotbraune Rückstand erstarrt nach kurzer Zeit. Beim Abdestillieren des Aethers und des unveränderten Pyridins erleidet man infolge der leichten Flüchtigkeit des Nitropyridins unvermeidliche Verluste. Die Ausbeute beträgt etwa 4 g. Die Reinigung erfolgt zweckmässig über das Nitrat, welches sehr leicht und ohne Verluste aus Wasser umkristallisiert werden kann.

Eigenschaften: 3-Nitropyridin bildet rein weisse, lange Nadeln, die bei 41° schmelzen; es siedet bei 216° (unk.). Es lässt sich mit Wasserdampf destillieren und ist auch bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich flüchtig. Die vollkommen reine Substanz besitzt einen nur ganz schwachen, nicht unangenehmen Geruch. Wie die Base, so besitzen auch die Salze eine ausserordentliche Kristallisationsfähigkeit.

3-Azoxypyridin,



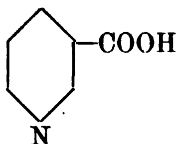
Azoxypyridin wird nach Friedl[1]) aus β-Nitropyridin in folgender Weise gewonnen: 5 g β-Nitropyridin (2 Mol.) werden mit einer Lösung von 6 g arseniger Säure (1 Mol.) und 8 g Aetznatron (9 Mol.) in 80 ccm Wasser durch 1 Stunde lebhaft am Rückflusskühler unter häufigem Schütteln gekocht. Die anfangs gelbe Flüssigkeit färbt sich

[1]) Monatsh. **34** (1913) 763.

Um die Pikolinsäure rein zu erhalten, kristallisiert man das schwerlösliche Kupfersalz aus Wasser 2—3mal um, wodurch etwas vorhandenes nikotinsaures Salz entfernt wird. Dann zersetzt man die Kupferverbindung mit Schwefelwasserstoff in der Siedehitze. Das Kupfersulfid scheidet sich dabei in so feiner Verteilung ab, dass es nicht abfiltriert werden kann, ein Uebelstand, dem man dadurch begegnet, dass man in die Flüssigkeit, nachdem alles Salz zersetzt ist, Tierkohle einträgt und kocht. Aus dem Filtrat erhält man nach dem Eindampfen die Säure in fast farblosen, feinen Nadeln, die nur aus Alkohol oder Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisiert werden müssen, um vollkommen rein zu sein.

Legt man keinen besonderen Wert darauf, die freie Säure zu isolieren, sondern ist das zu den meisten Umwandlungen der Säure brauchbare Chlorhydrat derselben ebenso erwünscht, so ist die Zersetzung des Kupfersalzes nach H. Meyer wesentlich erleichtert. Man löst nämlich dann das Kupfersalz in verdünnter Salzsäure und leitet in diese saure Lösung Schwefelwasserstoff ein. Fügt man noch ein wenig Bleikarbonat zu, so fällt unter diesen Umständen das Kupfersulfid sehr rasch und vollständig nieder, und das vollkommen farblose Filtrat liefert nach dem Konzentrieren die Pikolinsäure in Form des Chlorhydrates.

Nikotinsäure,



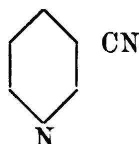
Pyridin-3-karbonsäure.

Nikotinsäurenitril wird nach O. Fischer[1]) durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 110—120° leicht verseift. Nach dem Abdampfen der Salzsäure auf dem Wasserbade hinterbleibt ein Kristallbrei von Salmiak und Nikotinsäurechlorhydrat. Wasser scheidet farblose Körner der freien Säure ab. Der grösste Teil der Nikotinsäure bleibt jedoch in der Mutterlauge. Letztere wird deshalb stark konzentriert und kalt mit etwas Natriumazetat versetzt, worauf sich nach mehrstündigem Stehen die Nikotinsäure fast vollständig abscheidet. Sie wird durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt.

Eigenschaften: Feine Nadeln vom Schmp. 232°. Sublimiert unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und heissem Alkohol, fast unlöslich in Aether.

[1]) Ber. **15** (1882) 63.

Nikotinsäurenitril,



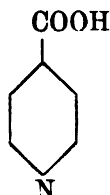
3-Pyridylzyanid.

Nach O. Fischer[1]) wird bei 100° getrocknetes β-pyridinsulfosaures Natrium mit dem dritten Teil seines Gewichtes reinem Zyankalium sorgfältig gemischt und aus einer Retorte im Sandbade destilliert. Es geht dabei zuerst Pyridin über, darauf ein helles Oel, welches bereits im Kühler erstarrt; zuletzt destilliert ein hochsiedendes gelbes Oel in geringer Menge. Auch Ammoniumkarbonat und Ammoniumzyanid bildet sich in kleiner Qualität.

Das Destillat wird mit Natronlauge versetzt und mit Aether extrahiert. Der letztere hinterlässt beim Verdunsten einen Brei von Kristallen, die man durch Abpressen von öligen Beimengungen befreit und zweckmässig aus Ligroin umkristallisiert.

Eigenschaften: Farblose Nadeln vom Schmp. 48—50°. Sdp. 240—245°. Leicht löslich in Wasser, Aether, Alkohol, Benzol usw., etwas schwerer in Ligroin. Verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich.

Isonikotinsäure,



Pyridin-4-karbonsäure.

Der beste Weg zur Isonikotinsäure ist der, welcher von der Cinchomeronsäure ausgehend über das Cinchomeronsäureanhydrid, die Cinchomeronmethylestersäure, das Silbersalz der letzteren und den daraus erhältlichen Isonikotinsäureester führt.

Die Ueberführung der Cinchomeronsäure in ihr Anhydrid geschieht nach Strache[2]) in folgender Weise: Man kocht die fein gepulverte Cinchomeronsäure mit der 5fachen Menge Essigsäureanhydrid bis zu vollkommener Lösung, was etwa 1—2 Stunden in Anspruch

[1]) Ber. **15** (1882) 63.

[2]) Monatsh. **11** (1890) 134.

nimmt. Wird das Essigsäureanhydrid nun durch Abdestillieren der braun gefärbten Lösung entfernt, so verflüchtigt sich ein beträchtlicher Teil des Cinchomeronsäureanhydrids mit den Dämpfen des letzteren. Es ist daher vorteilhafter, die Lösung im Vakuum über Aetzkalk einzudunsten. Der dunkelbraun gefärbte, in grossen sechsseitigen Tafeln oder Prismen kristallisierte Rückstand lässt sich leicht durch Umkristallisieren aus Chloroform, in welchem die Cinchomeronsäure nicht, deren Anhydrid aber leicht löslich ist, reinigen. Schmp. 77—78°. Ausbeute 65% der Theorie.

Die Ueberführung des Cinchomeronsäureanhydrids in die Methylestersäure wird nach Strache so ausgeführt, dass man das Anhydrid in absolutem Methylalkohol löst, die Lösung eindampft, den Rückstand mit Benzol aufnimmt, wiederum eindampft und den hinterbleibenden Sirup durch Reiben mit dem Glasstab zum Kristallisieren bringt. Schmp. 154°. Ausbeute ca. 98%.

Die weitere Behandlung geschieht nach Ternájgó [1]) folgendermassen: Zur Darstellung des Silbersalzes wird der Ester in der 5- bis 6fachen Menge Wasser gelöst, mit einer etwa 7proz. Ammoniakflüssigkeit neutralisiert und dann mit einem kleinen Ueberschuss von wässerigem Silbernitrat unter fortwährendem Umrühren gefällt. Der schneeweisse Niederschlag wird nach 8—10stündigem Stehen abfiltriert und bis zum Verschwinden der Nitratreaktion gewaschen. Bei 100° getrocknet stellt das Salz zerrieben ein blendend weisses, luft- und lichtbeständiges Pulver dar. Ausbeute nahezu 93% der Theorie.

Die Ueberführung dieses Salzes in Isonikotinsäureester geschieht durch trockene Destillation. In ein ca. 35 cm langes, schwer schmelzbares Glasrohr von etwa 15 mm innerer Weite werden je 20 g des Silbersalzes locker eingefüllt. Das Ende des Rohres ist ausgezogen, in stumpfem Winkel nach unten gebogen und steckt in einem kleinen Dreikugelkühler, welcher mit der Vorlage in Verbindung steht. Ausserdem werden noch mehrere mit Methylalkohol gefüllte Waschflaschen vorgelegt, um die bei der Zersetzung entstehenden, äusserst flüchtigen Dämpfe aufzufangen, wodurch ein erheblicher Verlust vermieden wird. Im vorderen Ende des schwer schmelzbaren Glasrohres steckt ein Kapillarrohr, durch welches der ganze Apparat vorerst mit trockenem Wasserstoffgas gefüllt wird. Beim Beginn der Operation wird der Apparat mit der Pumpe in Verbindung gesetzt und evakuiert. Nach dem Evakuieren wird das Rohr vorsichtig und schwach erhitzt, wobei schon nach kurzer Zeit eine hellgelbe Flüssigkeit überdestilliert und die Vorlagen sich mit dichten weissgelben bis braunen Dämpfen füllen, die durch den vorgelegten Alkohol absorbiert werden. Bei der bis zur

[1]) Monatsh. 21 (1900) 447.

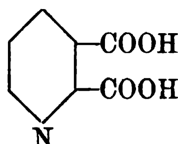
schwachen Rotglut fortgesetzten Destillation wird das Destillat dunkelfarbig bis schwarz. Sobald die Entwicklung der Dämpfe aufhört, ist die Destillation beendet, und im Rohre bleibt ein grauschwarzer poröser, pyrophorischer Rückstand von Kohle und Silber.

Das in der ersten Vorlage gesammelte Oel ist der noch nicht ganz reine Methylester der Isonikotinsäure. Die vereinigten Flüssigkeiten aus den weiteren Vorlagen geben beim Abdestillieren einen Rückstand, der mit dem rohen Ester vereinigt werden kann. Dieses Rohprodukt wird im Vakuum der Rektifikation unterworfen, wobei nach dreimaliger Wiederholung eine wasserklare, leichtbewegliche Flüssigkeit erhalten wird, die unter 21 mm Druck konstant bei 104° (unkorr.) siedet und den reinen Ester darstellt. Ausbeute über 58% der Theorie.

Die Verseifung des Esters geht bei Anwendung einer 4—5proz. Lösung von Aetzkali glatt vor sich und ist in 1—2 Stunden vollendet, wobei der aromatische Geruch des Esters verschwindet. Nach der Verseifung wird die Lösung in der Siedehitze mit Kupferazetat gefällt und der Niederschlag, in Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die so aus Wasser gewonnene Säure kristallisiert in sternförmig gruppierten Nadeln.

Eigenschaften: Weisse Nädelchen (aus Wasser), die im geschlossenen Rohr bei 317° schmelzen, beim offenen Erhitzen sublimieren, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in siedendem Wasser, schwer in kaltem; sehr schwer löslich in Aether und Benzol, fast unlöslich in kochendem Alkohol.

Chinolinsäure,



2,3-Pyridindikarbonsäure.

Die Darstellung von Chinolinsäure erfolgt nach Camps[1]) am besten nach folgender Methode:

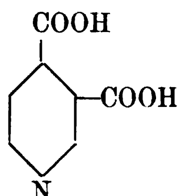
Man lässt in eine auf 70—80° erwärmte Lösung von 250 g Kaliumpermanganat in 5 Liter Wasser, die sich in einem mit schräg aufsteigendem Kühler und Tropftrichter versehenen Rundkolben auf einem Sandbade befindet, ohne weitere Wärmezufuhr 25 g Chinolin einlaufen und erhitzt dann so lange zum Sieden, bis die rote Farbe des Permanganats nahezu verschwunden ist. Die vom Braunstein abgesaugte Lösung wird auf ein kleines Volumen eingedampft. Nach der Neutrali-

[1]) Arch. Pharm. **240** (1902) 352.

sation mit Schwefelsäure dampft man unter wiederholter Entfernung des ausgeschiedenen Kaliumsulfates bis zur dünnen Sirupkonsistenz ein und fällt dann unter Eiskühlung mit mässig konzentrierter Schwefelsäure (1 + 1). Die nach einiger Zeit, schneller beim Reiben mit dem Glasstab sich als dichter, kristallinischer Niederschlag abscheidende, rötlich gefärbte Chinolinsäure wird aus heissem schwefelsäurehaltigem Wasser zur Entfernung von Kaliumsulfat umkristallisiert. Durch erneutes Lösen in heissem Wasser und längeres Kochen mit Tierkohle erhält man bei langsamem Erkalten die Säure in wohl ausgebildeten, fast farblosen Prismen.

Eigenschaften: Kurze, glänzende, monokline Prismen. Sintert unter Braunfärbung und merklicher Gasentwicklung bei 190 bis 195° zusammen, wird dann gegen 200° fest und schmilzt abermals bei 231°. Schwer löslich in kaltem Wasser und in Alkohl, sehr schwer in Aether, unlöslich in Benzol.

Cinchomeronsäure,



3,4-Pyridindikarbonsäure.

Zur Darstellung von Cinchomeronsäure empfiehlt Ternájgó[1]) folgende Methode:

In einer ca. 10 Liter fassenden tubulierten Retorte werden 250 g gepulvertes Chinin (Chininum purum des Handels) in 6 kg konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1,400) gelöst und nach Zusatz von 1500 g roter rauchender Salpetersäure im schwachen Sieden erhalten. Die Einwirkung ist anfangs ziemlich heftig, mässigt sich jedoch nach 15—20 Stunden, und die Entwicklung brauner Dämpfe wird immer schwächer. Nach etwa 150stündigem schwachem Sieden ist die Operation beendet, wobei die Chininlösung schwach weingelb und die überdestillierende Salpetersäure wasserhell geworden ist. (Bei starkem Sieden entstehen auf Kosten der Cinchomeronsäure nicht unansehnliche Mengen von Oxalsäure.) Nach dem Abdestillieren der Salpetersäure wird die Lösung im Wasserbade bis zur feuchten Salzmasse eingedampft, sodann mit heissem Wasser aufgenommen und auskristallisieren gelassen. Die schwach grünlichgelb gefärbten Kristalle werden nach dem Absaugen

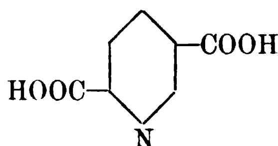
[1]) Monatsh. **21** (1900) 448.

an der Pumpe unter Zusatz von verdünnter Salpetersäure in heissem Wasser gelöst, mit Tierkohle entfärbt und einigemal umkristallisiert. Das so in einer Ausbeute von 42% vom angewandten Chinin erhältliche Produkt zeigt den Schmp. 246° (unkorr.).

Als gute und bequeme Reinigungsmethode empfiehlt Kaas [1]), die Rohsäure mit starker Salzsäure ins Chlorhydrat überzuführen und dieses durch Umkristallisieren aus verdünnter Salzsäure zu reinigen. Durch Zerlegen des Chlorhydrates mit viel Wasser wird dann die reine Säure vom Schmp. 258—259° erhalten.

Eigenschaften: Körner (aus reinem Wasser), Prismen (aus salzsäurehaltigem Wasser). Schmilzt unter lebhafter Gasentwicklung bei 258—259°. Sehr wenig löslich in heissem Wasser, leichter in salpetersäurehaltigem. Wenig löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether, unlöslich in Chloroform.

Isocinchomeronsäure,



2,5-Pyridindikarbonsäure.

Isocinchomeronsäure wird nach H. Meyer und Staffen [2]) im wesentlichen gemäss den Angaben von Plath [3]), in folgender Weise erhalten:

Je 75 g Aldehydammoniak werden mit 170 g Paraldehyd in einem mit Porzellaneinsatz versehenen Hochdruckautoklaven 8—10 Stunden auf 220—230° erhitzt. Der Autoklaveninhalt wird dann mit Salzsäure angesäuert; durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether werden Verunreinigungen (im wesentlichen Kohlenwasserstoffe) entfernt und hierauf wird die dunkelrote saure Lösung auf freiem Feuer stark konzentriert und mit Alkali übersättigt. Alsdann wird das Rohkollidin mit überhitztem Wasserdampf übergetrieben. Das so erhaltene Kollidin, ein bräunliches Oel, ist zur weiteren Verarbeitung schon genügend rein. Ausbeute durchschnittlich 70 g der Base.

Die Oxydation wird in üblicher Weise mit Permanganatlösung ausgeführt. Man sorgt dafür, dass, solange die Reaktion energisch verläuft, die Temperatur nicht über 70° steigt, und erhitzt schliesslich zum

[1]) Monatsh. **23** (1902) 252.
[2]) Monatsh. **34** (1913) 518.
[3]) Dissertation, Kiel 1889.

Sieden. Man wendet z. B. in jeder Partie 100 g Kollidin und die berechnete Menge Permanganat, in 9 Liter Wasser gelöst, an. Das Permanganat ist dann nach wenigen Stunden verbraucht. Die vom Braunstein getrennten Filtrate und Waschwässer werden mit Salzsäure genau neutralisiert und stark konzentriert. Nach dem Erkalten wird mit viel starker Salzsäure versetzt und stark mit Eiswasser gekühlt (dabei entwickelt sich etwas Stickstoffdioxyd).

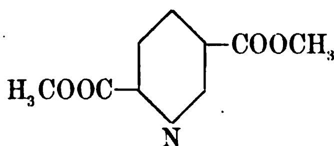
Nach einigem Stehen in der Kälte, rascher bei energischem Rühren, oder beim Impfen mit Isocinchomeronsäure, kristallisiert die Säure in Form eines schweren Kristallmehles aus. Wenn auch die Säure ausserordentlich schwer löslich ist, so bildet sie doch leicht hartnäckig übersättigte Lösungen, und es empfiehlt sich daher mit dem Abfiltrieren des Produktes mindestens einen Tag zu warten.

Das Oxydationsprodukt wird zur Entfernung unorganischer Beimengungen wiederholt mit Wasser ausgekocht und dann bei 100° getrocknet. Die Ausbeute an diesem schon ziemlich reinen Präparat, das den Schmp. 237° zeigt, beträgt im Mittel 45 g.

Durch Umkristallisieren oder durch Regenerierung aus ihren Salzen kann die Säure noch gereinigt werden. Am reinsten lässt sie sich aber erhalten durch Ueberführung des Rohproduktes in den Dimethylester und Verseifung desselben nach vorhergegangener Reinigung.

Eigenschaften: Kristallinisches farbloses Pulver. Nach der Reinigung über den Dimethylester schmilzt die Substanz bei 254° (unter Zersetzung).

Isocinchomeronsäuredimethylester,

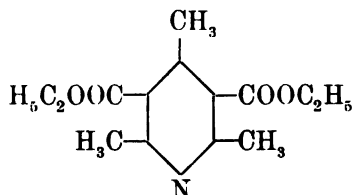


Den Methylester der Isocinchomeronsäure erhält man nach H. Meyer und Staffen[1]), wenn man die Säure mit der 4fachen Menge trockenen Methylalkohols und etwas konzentrierter Schwefelsäure 3 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt.

Eigenschaften: Der Ester kristallisiert, aus heissem Wasser rasch umgelöst, in hübschen Nadeln vom Schmp. 164°. Durch Kochen mit Wasser wird er verseift.

[1]) Monatsh. **34** (1913) 521.

Kollidindikarbonsäurediäthylester,

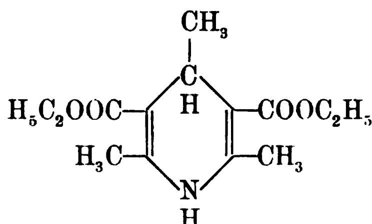


Nach Rupe[1]) gibt man zu einer Lösung vom rohen Hydrokollidin-Dikarbonsäureester im ca. 3fachen Volumen Aether die konzentrierte wässerige Lösung von 2 Mol. Natriumnitrit. Man stellt den Kolben in Eiswasser, lässt unter Umschwenken langsam die berechnete Menge 10proz. Schwefelsäure zufliessen und lässt, lose verschlossen, über Nacht stehen. Die abgetrennte, mit Soda gewaschene Aetherlösung, wird mit Kaliumkarbonat getrocknet, der Aether verdampft und der Rückstand destilliert.

Ausbeute ca. 80% der Hydroverbindung.

Eigenschaften: Hellgelbes, schwer bewegliches Oel vom Sdp. 308—310°, 174—175° bei 11 mm. Spez. Gew. 1,087 bei 15°. Unlöslich in Wasser.

Dihydrokollidindikarbonsäurediäthylester,



Die Darstellung von Dihydrokollidindikarbonsäurediäthylester geschieht nach folgender Methode von Hantzsch[2]):

13 g frisch dargestelltes Aldehydammoniak werden in einem Becherglas mit 50 g Azetessigester übergossen, worauf man das Gemisch über freier Flamme erwärmt. Das Aldehydammoniak löst sich und sehr bald wird die Flüssigkeit durch Abscheidung von Wasser getrübt. Man erwärmt weiter bis zum gelinden Sieden, entfernt dann die Flamme, wenn die Reaktion lebhaft wird und erhitzt von neuem, wenn das Sieden nachlässt. Nach 5 Minuten ist die Reaktion beendet und die durch zahlreiche Wassertropfen getrübte Flüssigkeit dicklich geworden. Man gibt

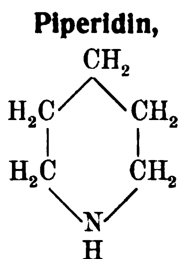
[1]) Henle, Anleitung f. d. org. Prakt., Akad. Verlagsanstalt; s. a. Ann. **215** (1888) 21.

[2]) Ann. **215** (1882) 8. E. Fischer, Anleitung z. Darst. org. Präparate. Braunschweig. Verlag von Vieweg & Sohn.

dann zu der noch heissen Flüssigkeit unter Umrühren etwa das gleiche Volumen verdünnter Salzsäure. Nach kurzer Zeit erstarrt das Oel zu einer weissen, kristallinischen Masse. Diese wird filtriert, mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen, abgepresst und aus möglichst wenig heissem Alkohol umkristallisiert. Die erste Kristallisation beträgt etwa 27 g und ist nahezu ganz rein. Aus der Mutterlauge gewinnt man durch Konzentration noch etwa 7 g eines weniger reinen Präparates.

Eigenschaften: Kompakte Tafeln (aus Alkohol) mit hellblauer Fluoreszenz. Schmp. 131°. Kaum löslich in siedendem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff, sehr reichlich in siedendem Alkohol und äussert leicht in Chloroform.

Piperidin,



Hexahydropyridin.

Ladenburg[1]) gibt folgende Vorschrift:

Man löst in einem geräumigen Kolben, der mit Rückflusskühler verbunden ist, 20 g Pyridin in 150 g absolutem Alkohol und erwärmt auf dem Wasserbade. Dann trägt man nicht zu langsam 75 g in Stücke zerschnittenes und unter trockenem Aether aufbewahrtes Natrium ein. Sobald die Reaktion träge wird oder sich Natriumalkoholat ausscheidet, wird Alkohol zugesetzt und die Reaktion so rasch als möglich zu Ende geführt.

Ist alles Natrium verbraucht, so lässt man erkalten und fügt das etwa gleiche Volumen Wasser hinzu. Dann wird das Produkt in eine doppelwandige Kupferblase gebracht und vorsichtig durch Erhitzen mit Dampf abdestilliert. Das gebildete Piperidin geht fast vollständig mit dem Alkohol über. Das Destillat wird mit Salzsäure neutralisiert und nach dem Abdestillieren des Alkohols zur Trockene verdampft.

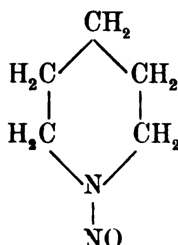
Bei richtigem Arbeiten hinterbleibt fast farbloses, gut kristallisiertes und wenig hygroskopisches Chlorhydrat des Piperidins in theoretischer Menge, das durch Abpressen fast rein und durch Umkristallisieren aus Alkohol (allerdings unter Verlusten) ganz rein erhalten wird.

Die freie Base wird durch Destillation des Chlorhydrates mit festem Aetzkali erhalten.

[1]) Ann. **247** (1888) 51.

Eigenschaften: Eigenartig nach Ammoniak und Pfeffer riechende Flüssigkeit vom Sdp. 106°, welche bei —13° erstarrt. Spez. Gew. 0,8603 bei 20,6°. In allen Mengenverhältnissen mit Wasser mischbar.

Nitrosopiperidin,



Zur Darstellung von Nitrosopiperidin verfährt man nach Knorr[1]) folgendermassen:

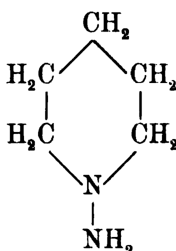
1 Teil Piperidin, mit dem gleichen Gewicht Wasser verdünnt, wird mit 3 Teilen 30proz. Schwefelsäure neutralisiert. Man kühlt die Lösung mit Eis und lässt unter beständigem Umrühren allmählich eine konzentrierte Lösung von 2 Teilen Natriumnitrit zufliessen. In der Weise, wie sich das gebildete Natriumsulfat ausscheidet, kann das Nitrit schneller zugesetzt werden. Die Nitrosierung dauert für etwa 100 g Piperidin eine Stunde, und man erhält die beste Ausbeute, wenn man das Gemisch ca. 10 Stunden sich selbst überlässt. Der Nitrosamin scheidet sich als Oelschicht über der Salzlösung aus. Die Konzentration ist so gewählt, dass die Nitrosoverbindung durch das gebildete Sulfat vollständig ausgesalzen wird. Das gelbgrüne Oel wird abgehoben, die Salzlösung mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung des Nitrosamins, die man mit dem Oel vereinigt, zur Entfernung der gelösten salpeterigen Säure mit ein wenig konzentrierter Pottaschelösung durchgeschüttelt. Hierbei färbt sich die Nitrosopiperidinlösung dunkelrot; beim Trocknen über geglühter Pottasche gibt sie braune Flocken und färbt sich wieder heller. Das nach dem Verdampfen des Aethers hinterbleibende Nitrosopiperidin wird im Vakuum destilliert, wobei es unter 23 mm Druck bei 110° übergeht.

Ausbeute aus 100 g Piperidin ca. 124 g Nitrosopiperidin (92—94% der Theorie).

Eigenschaften: Stark lichtbrechendes, hellgelbes Oel, das bei 215—217° unter geringer Zersetzung siedet.

[1]) Ann. **221** (1883) 298; ferner Vorländer, Ann. **345** (1906) 281.

Piperylhydrazin,



N-Amino-piperidin.

Nach Knorr[1]) versetzt man 50 g Nitrosopiperidin mit 500 g Wasser und 225 g Zinkstaub und fügt allmählich unter Umschütteln und Abkühlen 235 g 50proz. Essigsäure hinzu. Die Reaktion, die am Schluss durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade befördert wird, ist beendet, wenn der charakteristische Geruch des Nitrosamins verschwunden ist und dem von Dipiperyltetrazon Platz gemacht hat, das sich immer in geringer Menge neben dem gebildeten Hydrazin findet.

Mehrere zugleich verarbeitete Portionen werden vereinigt, mit etwas Salzsäure bis zur Klärung der durch basische Zinksalze verdickten Flüssigkeit versetzt, heiss filtriert und mit heissem Wasser ausgewaschen.

Das klare Filtrat wird mit konzentrierter Natronlauge übersättigt, wobei das zuerst abgeschiedene Zinkhydroxyd wieder in Lösung geht, und aus einem kupfernen Gefäss über freiem Feuer destilliert, bis die übergehende Flüssigkeit Fehlingsche Lösung beim Kochen nicht mehr reduziert.

Das stark alkalische Destillat wird von der geringen Menge des auskristallisierten Tetrazons durch Filtration befreit, mit Salzsäure neutralisiert und auf dem Wasserbade zur Sirupdicke eingedampft. Der Rückstand, der beim Erkalten kristallinisch erstarrt, liefert bei einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol völlig reines salzsaures Piperylhydrazin in grossen Kristalltafeln. Durch wiederholtes Eindampfen der Mutterlauge und Umkristallisieren des Rückstandes aus Alkohol erhält man noch einige Kristallisationen des Salzes. Ausbeute ca. 82% der Theorie.

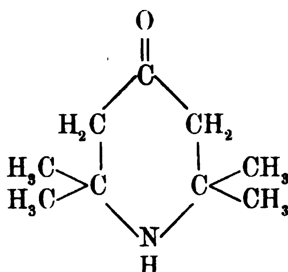
Uebergiesst man das reine salzsaure Salz mit etwas mehr als der berechneten Menge mässig konzentrierter Natronlauge, so scheidet sich das freie Hydrazin als ölige Schicht ab, die abgehoben und mit frisch geglühtem Kaliumkarbonat scharf getrocknet wird. Trotzdem hält die Base noch ziemlich viel Wasser zurück, welches nur durch längeres Erwärmen mit wasserfreiem Baryt auf 100° und Destillation über dem-

[1]) Ann. **221** (1883) 299.

selben völlig entfernt werden kann. Das so behandelte Piperylhydrazin geht fast vollständig zwischen 145 und 146° über und siedet bei wiederholter Destillation über wasserfreiem Bariumoxyd konstant bei 146°.

Eigenschaften: Frisch destilliert ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel von stark ammoniakalischem Geruch. Sdp. 146° bei 728 mm Druck. In jedem Verhältnis mischbar mit Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin; ziemlich schwer löslich in konzentrierter Alkalilauge. Sehr hygroskopisch und sehr flüchtig mit Wasserdämpfen.

Triazetonamin,

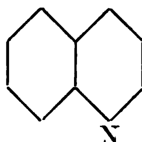


4-Oxo-2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin.

Man lässt nach Guareschi[1]) 25 g Phoron und 80 ccm wässeriges Ammoniak (spez. Gew. 0,925) auf einander einwirken, indem man das Gemisch mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur auf der Maschine schüttelt, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Dann vertreibt man das überschüssige Ammoniak, säuert die Lösung an, entfernt durch Extrahieren mit Aether das noch unangegriffene Phoron, macht dann wieder alkalisch und zieht wiederum mit Aether aus. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleiben 20 g reines Triazetonamin.

Eigenschaften: Kristallisiert aus wasserhaltigem Aether mit 1 Mol. Wasser in grossen quadratischen Tafeln vom Schmp. 59—60°, aus trockenem Aether wasserfrei in Nadeln vom Schmp. 35°. Leicht löslich in Wasser und Aether. Reagiert schwach alkalisch.

Chinolin,



Chinolin wird nach der Skraupschen Synthese[2]) in folgender Weise dargestellt: Eine Mischung von 24 g Nitrobenzol, 38 g Anilin und

[1]) Atti R. Acad. di Torino 1894; Ber. **28** (1895) 160 R.

[2]) Monatsh. **1** (1880) 317; **2** (1881) 139.

120 g entwässertem Glyzerin [1]) wird in einem gegen 2 Liter fassenden Rundkolben unter Schütteln allmählich mit 100 g konzentrierter Schwefelsäure vermischt und mit einem langen Wasserkühler auf einem Babotrichter erhitzt. Sobald lebhafte Wasserdampfentwicklung eintritt, entfernt man sofort die Flamme. Die Flüssigkeit gerät ins Kochen, das einige Minuten anhält und, nach dem Wiederanzünden der Flamme, wenn auch mit verminderter Heftigkeit, wieder beginnt. Man erhält die Flüssigkeit nun noch 3 Stunden im Sieden, verdünnt dann mit heissem Wasser und destilliert das unverändert gebliebene Nitrobenzol im Wasserdampfstrom ab. Darauf wird durch Zusatz von Natronlauge im Ueberschuss die Flüssigkeit alkalisch gemacht und wiederum der Wasserdampfdestillation unterworfen. Es geht dann Chinolin und unverändertes Anilin über. Zur Trennung dieser Basen versetzt man das Destillat mit überschüssiger Salzsäure, diazotiert mit Natriumnitrit bis zur bleibenden Reaktion auf Jodstärkepapier und dampft in einer Porzellanschale ein, bis alles Diazobenzol zerstört, und keine Stickstoffentwicklung mehr wahrzunehmen ist. Jetzt wird abermals mit Natronlauge übersättigt, mit Wasserdampf destilliert, das übergegangene Oel mit Kochsalz ausgesalzen, dann im Scheidetrichter vom Wasser sorgfältig getrennt, durch mehrstündiges Digerieren mit grob zerstossenem Aetzkali getrocknet und destilliert.

Ausbeute 35—40 g.

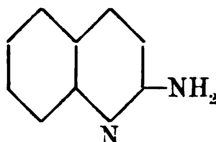
Für die Darstellung in grösserem Maßstab empfiehlt es sich nach Walter [2]), zunächst das Nitrobenzol in einem mit Rückflusskühler und Tropftrichter versehenen Rundkolben zum Sieden zu erhitzen und dann langsam die warme Mischung von Glyzerin, Anilin und Schwefelsäure zutropfen zu lassen. Man umgeht dadurch die plötzliche heftige Einwirkung. War das Sieden im Anfang zu schwach, so kann, nachdem etwa die Hälfte der Mischung zugesetzt ist, noch eine lebhaftere Reaktion eintreten, veranlasst durch das Vermischen der gebildeten zwei Schichten. Im Kleinen schadet dies weiter nichts; man entfernt einfach die Flamme unter dem Kolben. Beim Arbeiten mit grösseren Mengen lässt sich diese Schichtenbildung durch ein Rührwerk verhindern.

Eigenschaften: Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch, die bei —22,6° erstarrt, bei 238° siedet. Spez. Gew. 1,108 bei 0°. Nicht mischbar mit Wasser, aber hygroskopisch, löslich in Alkohol und Aether.

[1]) Man erhitzt Glyzerin unterm Abzug in einer offenen Schale bei langsam gesteigerter Temperatur, bis ein eingehängtes Thermometer auf 170° gestiegen ist.

[2]) J. prakt. Chem. (2) 49 (1894) 549.

2-Amidochinolin,



Nach Pschorr[1]) erhält man in glatter Reaktion α-Aminochinolin, wenn man o-Aminozimtsäurenitril oder o-Azetaminozimtsäurenitril mit der 50fachen Menge 10proz. Natriumalkoholats 3 Stunden zum gelinden Sieden erhitzt. Nach Zusatz von Wasser wird der Alkohol verjagt; aus der wässerigen Lösung scheidet sich beim Abkühlen das Amidochinolin anfangs als milchige Trübung, dann aber in prächtigen Schuppen aus. Die Ausbeute beträgt 85% der Theorie.

Das für den Versuch nötige o-Aminozimtsäurenitril erhält man auf folgende Weise: 50 g o-Nitrozimtsäure (s. dort) werden in kleinen Portionen abwechselnd mit Phosphorpentachlorid in 50 ccm Phosphoroxychlorid in der Weise eingetropft, dass erst nach eingetretener Lösung ein erneuter Zusatz erfolgt. Die Masse erwärmt sich dabei schwach, und es resultiert eine rotbraun gefärbte Lösung. Nach dem Abdestillieren des Phosphoroxychlorids im Vakuum hinterbleibt ein bald kristallinisch erstarrendes rotes Oel, welches mit 300 ccm trockenem Benzol aufgenommen wird. Leitet man in diese Lösung einen lebhaften Strom von trockenem Ammoniakgas, so fällt neben Chlorammonium das o-Nitrozimtsäureamid in fast farblosen Kristallen aus. Die auf dem Filter gesammelte Masse wird in heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten kristallisiert das Amid in farblosen, flachen Nadeln aus, die, durch nochmaliges Umkristallisieren aus Wasser (Löslichkeit annähernd 1 : 100) gereinigt, bei 185° (korr.) schmelzen.

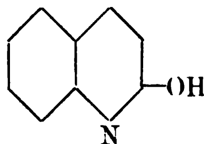
Zur Ueberführung des Aminos ins Nitril werden gleiche Mengen o-Nitrozimtsäureamid und Phosphorpentoxyd in einem Kölbchen mit angeschmolzener Vorlage innig gemischt und unter Evakuieren im Oelbade langsam auf 210° erhitzt. Bei ca. 130° beginnt die Masse zu reagieren, indem sie sich bräunt und schliesslich zu einer kohligen Masse zusammensintert. Bei 7—8 mm Druck geht die Hauptmenge des gebildeten Nitrils bei 194—196° als rasch in der Vorlage erstarrendes Oel über. Sobald das Thermometer im Innern des Gefässes unter 190° sinkt, ist die Destillation fast vollkommen beendet und es können nur noch geringe Mengen durch Erhitzen über freier Flamme gewonnen werden. Die Ausbeute beträgt 65—70% der Theorie. Durch einmaliges Umkristallisieren aus Wasser (Löslichkeit ungefähr 1 : 460) erhält man die Substanz völlig rein vom Schmp. 92° (korr.).

[1]) Ber. **31** (1898) 1296/1297.

Zur Reduktion werden 8,5 g o-Nitrozimtsäurenitril in 120 ccm Alkohol gelöst und unter gelindem Erwärmen durch Zugabe von 11 g Zinn und 50 ccm konzentrierter Salzsäure reduziert. Nachdem der Alkohol im Vakuum abdestilliert ist, kristallisiert das Zinndoppelsalz aus, welches auf Zusatz von Wasser in Lösung geht. Die von ev. noch unverändertem Ausgangsprodukt abfiltrierte Lösung wird mit starker Natronlauge übersättigt, bis das ausgefallene Zinn wieder in Lösung geht, was äusserlich leicht an dem Farbenumschlag von Zitronengelb in Eigelb erkannt werden kann. Die durch Umkristallisieren aus Wasser (Löslichkeit ungefähr 1 : 125) gereinigte Substanz schmilzt bei 134 bis 135 ^{0} (korr.) und besteht aus dünnen, schwach gelb gefärbten Blättchen.

Eigenschaften: *α*-Aminochinolin stellt eine aus Wasser sehr gut kristallisierende Substanz dar, die bei 129 ^{0} (korr.) schmilzt. Löslich in Wasser im Verhältnis 1 : 50. Leicht löslich in Alkohol, Aether. Azeton, Eisessig, Essigester und Chloroform, schwer löslich in kaltem Benzol, Toluol und Ligroin. Das Chlorhydrat ist in Wasser sehr leicht löslich.

Karbostyril,



2-Oxychinolin.

I. Aus o-Nitrozimtsäureester.

Nach Friedländer und Ostermaier[1]) wird o-Nitrozimtsäureester in Portionen von 30—40 g mit einem Ueberschuss von konzentriertem alkoholischem Schwefelammonium einige Stunden in starkwandigen Sodawasserflaschen im Wasserbade erwärmt. Aus der Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten ein Teil des Oxykarbostyrils als Ammoniumsalz in glänzenden Blättchen ab und kann durch Abfiltrieren und Zersetzen mit Säuren direkt rein erhalten werden. Die alkoholische, stark braune Lösung wird zur Trockene verdampft und der Rückstand mit sehr verdünnter heisser Natronlauge ausgezogen. Kohlensäure fällt aus der alkalischen Lösung reines Karbostyril in feinen, weissen, verfilzten Nadeln, während sich noch vorhandenes Oxykarbostyril erst auf Zusatz von Schwefelsäure ausscheidet.

[1]) Ber. **14** (1881) 1916.

II. Aus Chinolin.

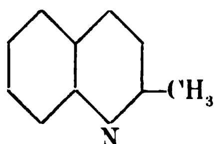
H. Erdmann[1]) empfiehlt folgende Ausführungsform einer von Roos[2]) stammenden Methode:

Man presst 1 kg frischen Chlorkalk in Tafeln, füllt die festen Stücke in eine weithalsige Fünfliterflasche, übergiesst sie mit 4 Liter kaltem Wasser und lässt die verschlossene Flasche 2—3 Tage ruhig stehen. Nach Verlauf dieser Zeit hat sich eine sehr starke, grünliche Chlorkalklösung gebildet, welche man von den ausgelaugten Stücken klar abgiesst.

Je 200 ccm dieser Chlorkalklösung werden in einem Zweiliterkolben mit 5 ccm Chinolin am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt. Nach ca. $^3/_4$ Stunden tritt eine sehr heftige Reaktion ein, während welcher man die Erwärmung unterbrechen muss. Der Eintritt der Reaktion ist vorher an der starken Trübung der Flüssigkeit erkenntlich. Ist sie beendet, so wird die nunmehr braun gefärbte Flüssigkeit noch 1—2 Stunden auf dem Wasserbade weiter erwärmt und heiss filtriert. Beim Erkalten der Flüssigkeit kristallisieren sternförmig gruppierte, weisse verfilzte Nadeln aus, die aus Wasser umkristallisiert werden. Ausbeute ca. 15 g aus 50 g Chinolin.

Eigenschaften: Weisse verfilzte, sternförmig gruppierte Nadeln (aus Wasser); grosse Prismen (aus Alkohol) vom Schmp. 199 bis 200°.

Chinaldin,



2-Methylchinolin.

Für die Darstellung von Chinaldin gibt H. Erdmann[3]) folgende auf Methoden von Döbner und Miller[4]) und von Schultz[5]) gegründete Verfahren an:

1. 650 g Paraldehyd werden unter Zusatz von 3 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure destilliert und die übergehenden Aldehyddämpfe in einer Mischung von $^1/_2$ Liter Wasser und $^1/_2$ kg Eis aufgefangen.

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.
[2]) Ber. **21** (1888) 619.
[3]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.
[4]) Ber. **16** (1883) 2465.
[5]) Ber. **16** (1883) 2600; Friedländer I, 189.

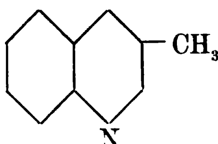
Sodann löst man 1 kg salzsaures Anilin in 2 Liter kaltem Wasser auf, setzt auch dieser Flüssigkeit $^1/_2$ kg Eis zu und lässt sie dann durch einen Heber unter Umrühren in die frisch bereitete Aldehydlösung einlaufen. Wenn sich das Gemisch zu färben und zu erwärmen beginnt, kühlt man es durch weitere reichliche Eiszugabe und lässt dann ruhig stehen.

Die anfangs gelbe Masse wird nach einiger Zeit bräunlich und dickflüssig. Nach 3—4tägigem Stehen dampft man die Lösung ein und erhält eine in Wasser leicht lösliche, braunrote Masse, die man mit 450 g Chlorzink in einen geräumigen Kolben auf 250° im Oelbade erhitzt. Nach dem Erkalten übersättigt man mit Natronlauge und destilliert das gebildete Chinaldin mit Wasserdampf ab.

Man löst 420 g salzsaures Anilin in 1 Liter Wasser, fügt eine Lösung von 250 g Paraldehyd in 1 Liter Wasser hinzu und lässt das Gemisch 7 Tage lang stehen. Alsdann dampft man die Mischung ein, schmilzt den Rückstand nach Zugabe von 210 g Chlorzink in einer Retorte im Oelbade bei 250°, übersättigt mit Natronlauge und destilliert das Chinaldin mit Wasserdampf ab. Die Ausbeute beträgt 133 g Chinaldin.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit von schwach chinolinartigem Geruch, welche unter 750 mm Druck bei 244—245° siedet.

3-Methylchinolin,



Man erhitzt nach W. Wislicenus und Elvert[1]) molekulare Mengen von Propionaldehyd und o-Amidobenzaldehyd im Bombenrohr langsam bis auf 220° und lässt dann nach einer Stunde erkalten. Im Rohr findet sich dann neben Wasser das β-Methylchinolin als dunkles Oel, das durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt wird.

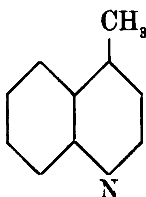
Ausbeute 80—85% der Theorie.

Eigenschaften: Schmp. 10—14°. Farblose Flüssigkeit, die unter 735 mm Druck bei 252—254°, unter 12—14 mm Druck bei 160 bis 162° siedet. Erstarrt in der Kältemischung zu säulenartigen Kristallen.

---

[1]) Ber. **42** (1909) 1145.

Lepidin,

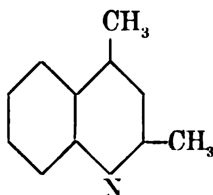


4-Methylchinolin.

Zur Darstellung von Lepidin erhitzt man nach W. Königs und Mengel[1]) Lepidin-α-karbonsäure (s. dort) im Oelbade auf 170—180°. Es tritt dann glatte Spaltung ein in Lepidin und Kohlensäure. Das Lepidin wird dann mittels Wasserdampfdestillation gereinigt, das Destillat ausgeäthert, getrocknet und rektifiziert.

Eigenschaften: Flüssigkeit vom Sdp. 265,5° (Thermometer im Dampf) unter 746,5 mm Druck. Erstarrt unter 0° kristallinisch. Wenig löslich in Wasser; in jedem Verhältnis mischbar mit Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin.

2,4-Dimethylchinolin,



α, γ-Dimethylchinolin lässt sich in einfacher Weise durch Behandeln von Azetylazetonanilid mit konzentrierter Schwefelsäure erhalten. Ausgehend vom Azetylazeton verfährt man nach Königs und Mengel[2]) folgendermassen:

Man erwärmt molekulare Mengen von Azetylazeton und Anilin $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade, schüttelt die durch Ausscheidung von Wasser trüb gewordene Flüssigkeit mit Aether aus und trocknet die ätherische Lösung mit Natriumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Aethers erstarrt der Rückstand in der Kälte kristallinisch und wird durch Umkristallisieren aus niedrig siedendem Ligroin gereinigt. Man erhält so das Azetylazetonmonoanilid $= CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : N \cdot C_6H_5$, als farblose Blättchen vom Schmp. 51—53°.

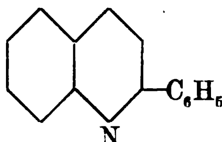
Die gereinigte Verbindung wird in der 6fachen Menge reiner konzentrierter Schwefelsäure unter Abkühlen gelöst, diese Lösung

[1]) Ber. 37 (1904) 1328.
[2]) Ber. 37 (1904) 1325.

5 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten auf viel Eis gegossen. Dann wird unter Kühlung mit Ammoniak übersättigt und das ausgeschiedene Dimethylchinolin mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wird mit festem Aetzkali getrocknet und nach dem Verjagen des Aethers der fraktionierten Destillation unterworfen. Die bei 261—263° (unkorr.; 715 mm Druck) übergehende Hauptmenge ist reines α, γ-Dimethylchinolin.

Eigenschaften: Flüssigkeit vom Sdp. 264—265°. Spez. Gew. 1,0611 bei 15°.

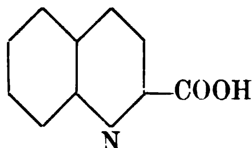
2-Phenylchinolin,



Nach Döbner und Miller[1]) werden 30 Teile Zimtaldehyd, 20 Teile Anilin und 20 Teile rauchende Salzsäure am Rückflusskühler im Paraffinbade 2 Stunden auf 200—220° erwärmt. Die braune Masse wird mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und von einem rötlichen, harzartigen Rückstand nach dem Erkalten abfiltriert. Man übersättigt dann mit Natronlauge, wobei sich das Phenylchinolin, gemengt mit etwas Zimtaldehyd, abscheidet. Die Rohbase wird mit Aether aufgenommen und durch Destillation gereinigt. Sie erstarrt beim Erkalten kristallinisch. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol wird sie leicht rein erhalten. Benötigt man das Jodmethylat des Phenylchinolins, so kann man es nach A. Kaufmann[2]) darstellen.

Eigenschaften: Lange seidenglänzende Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 84°. Sdp. 363° (korr.). Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Aether und siedendem Alkohol.

Chinaldinsäure,



Chinolin-2-Karbonsäure.

Für die Darstellung von Chinaldinsäure geben Besthorn und Ibele[3]) folgende Vorschrift:

[1]) Ber. **16** (1883) 1665; s. auch Gaz. chim. **37** (1907) I, 570.

[2]) Ber. **44** (1911) 2674.

[3]) Ber. **39** (1906) 2329.

20 g reines Chinaldin und 30 g käufliche ca. 40proz. Formaldehydlösung werden in einer geschlossenen Röhre 48 Stunden im kochenden Wasserbade erwärmt. Der dickflüssige, braune Röhreninhalt wird mit Alkohol aus der Röhre herausgelöst und so lange im Dampfstrom destilliert, bis im Destillat kein Chinaldin mehr vorhanden ist, d. h. bis eine Probe des Destillates mit konzentrierter Natronlauge keine Trübung mehr gibt. Der ölige Rückstand, welcher aus Methylolverbindungen des Chinaldins besteht, wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade möglichst von beigemischtem Wasser befreit.

Das so erhaltene Rohprodukt (ca. 29 g) wird in 450 ccm reiner Salpetersäure (spez. Gew. 1,40) gelöst und diese Lösung auf zwei geräumige Rundkolben verteilt. Durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade wird in den beiden Kolben die Reaktion eingeleitet, die dann sehr lebhaft, unter Entwicklung von Strömen roter Dämpfe, von statten geht. Nachdem die stürmische aber gefahrlos verlaufende Reaktion vorüber ist, werden die Flüssigkeiten wieder in einen Kolben vereinigt und auf dem Wasserbade noch so lange erwärmt, bis keine roten Dämpfe mehr entweichen und bis eine Probe, nach dem Verdünnen mit Wasser, mit überschüssiger Sodalösung versetzt, ziemlich klar bleibt, was in der Regel nach 8—10stündigem Erhitzen der Fall ist. Hierauf wird die salpetersaure Lösung auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft[1]. Der trockene, braunrote, kristallinische Salzrückstand (Chinaldinsäurenitrat) wird mit ziemlich viel Wasser in der Wärme behandelt. Dabei geht alles in Lösung bis auf eine geringe Menge rotbraun gefärbten Harzes. Von letzterem wird abfiltriert und das hellbraun gefärbte Filtrat über freier Flamme auf ca. 100 ccm eingedampft. Dann fügt man 150 ccm konzentrierte reine Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) hinzu und lässt unter Umrühren schnell erkalten.

Auf diese Weise erhält man einen dicken Kristallbrei des in Salpetersäure schwer löslichen salpetersauren Salzes des Chinaldins. Durch Absaugen und Waschen mit verdünnter Salpetersäure (1 : 1) wird das Salz fast rein weiss erhalten. Dieses Salz wird in einer Schale in Wasser suspendiert, durch Zugabe von Ammoniak in geringem Ueberschuss in Lösung gebracht und die Lösung auf dem Wasserbade vollständig zur Trockene verdampft. Der trockene Rückstand, bestehend aus chinaldinsaurem und salpetersaurem Ammonium, wird in Wasser gelöst, bis zur schwach sauren Reaktion mit Essigsäure angesäuert und dann in der Wärme mit einer Lösung von Bleiazetat (1 : 5) versetzt. Das chinaldinsaure Blei fällt als voluminöser weisser Niederschlag aus,

[1] Es darf mit Salpetersäure nicht gekocht werden, sonst wird die Ausbeute verschlechtert.

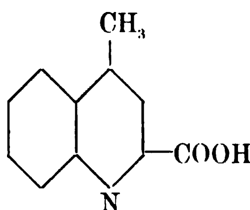
der beim Erwärmen bald dicht wird und sich gut absaugen lässt. Das Salz wird abgesaugt und mit Wasser, in welchem es nahezu unlöslich ist, gründlich gewaschen.

Das Bleisalz wird nun in Wasser suspendiert und in der Wärme mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Man kocht das Bleisulfid 5—6mal mit Wasser aus, da es die Chinaldinsäure hartnäckig zurückhält. Die Extraktion des Schwefelbleies ist beendet, wenn das Filtrat davon mit Eisenvitriollösung keine Rotfärbung mehr gibt (Reaktion auf Chinaldinsäure). Die vereinigten Filtrate werden auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft.

Ausbeute an Rohsäure 18 g. Durch Umkristallisieren aus Wasser erhält man 16 g reine (wasserfreie) Säure.

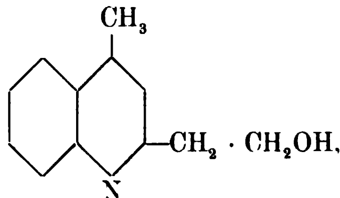
Eigenschaften: Asbestähnliche Nadeln (aus Wasser), welche 2 Mol. Kristallwasser enthalten, das sie bei 100° abgeben. Schmilzt (trocken) bei 156° unter beginnender Zersetzung. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heissem Benzol.

Lepidin-α-karbonsäure,



4-Methylchinolin-2-karbonsäure.

Bei der direkten Oxydation des leicht zugänglichen 2,4-Dimethylchinolins (s. dort) erhält man nicht Lepidin-α-karbonsäure, sondern die isomere Aniluvitoninsäure (Chinaldin-γ-karbonsäure). Um zur Lepidin-α-karbonsäure zu kommen, stellt man deshalb nach Königs[1]) und Mengel aus dem 2,4-Dimethylchinolin erst die 2-Methylolverbindung,



her und oxydiert diese.

Man erwärmt 10 g 2,4-Dimethylchinolin mit 5,5 g 35proz. Formaldehydlösung und 10 g absolutem Alkohol 24 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Das unveränderte Dimethylchinolin wird

[1]) Ber. 37 (1904) 1327.

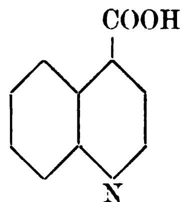
durch Wasserdampfdestillation entfernt und der Rückstand mit Aether extrahiert. Die ätherische Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet, das nach dem Verjagen des Aethers zurückbleibende Kondensationsprodukt in heissem Essigester gelöst und durch mehrmaliges Umkristallisieren aus diesem Lösungsmittel gereinigt. (Schmp. 91—92°.)

Zur Oxydation wird das so erhaltene Methylolderivat des Dimethylchinolins mit der 12fachen Menge reiner Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) im Wasserbade so lange erwärmt, bis eine Probe sich klar in überschüssigem Ammoniak löst und auch an Aether nichts mehr abgibt, wozu etwa 10 Stunden erforderlich sind. Dann wird in einer Schale auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, der Rückstand mit überschüssigem Ammoniak aufgenommen, die ammoniakalische Lösung wiederum eingedampft und das mit Wasser aufgenommene Ammoniumsalz mit Bleiazetat versetzt. Der gelblich weisse Niederschlag wird bis zum Verschwinden der Salpetersäurereaktion mit Wasser ausgewaschen, in Wasser suspendiert, das Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die Flüssigkeit heiss filtriert.

Durch wiederholtes Umkristallisieren aus kochendem Wasser unter Zusatz von Tierkohle wird die Substanz als hellgelbes kristallinisches Pulver erhalten.

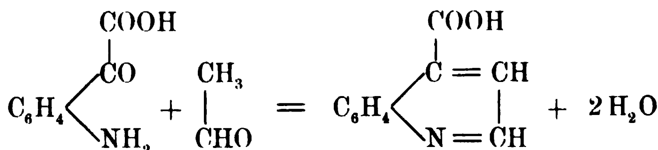
Eigenschaften: Hellgelbes, kristallinisches Pulver, welches $1^1/_2$ Mol. Kristallwasser enthält, das bei 105° entweicht. Schmilzt bei 153—154° unter Kohlensäureabspaltung. Die wässerige Lösung färbt sich auf Zusatz von Ferrosulfatlösung rotgelb.

Cinchoninsäure,



Chinolin-4-karbonsäure.

Cinchoninsäure lässt sich nach Pfitzinger[1]) leicht erhalten durch Kondensation von Isatinsäure mit Azetaldehyd.



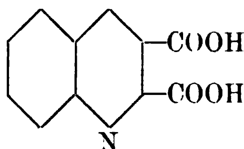
[1]) J. prakt. Chem. (2) **66** (1902) 263.

Wegen der grossen Empfindlichkeit des Azetaldehyds gegenüber starker Alkalilauge, die als Kondensationsmittel dient, verwendet man dabei nicht den freien Aldehyd, sondern sein Oxim. Statt fertig gebildeter Isatinsäure benutzt man Isatin, das unter den anzuwendenden Arbeitsbedingungen in isatinsaures Salz übergeht.

Man erwärmt eine Lösung von Isatin in 40proz. Kalilauge mit überschüssigem Azetaldoxim auf dem Wasserbade. Es scheiden sich nach und nach kleine Nadeln aus, welche die Flüssigkeit nach mehreren Stunden in einen dicken Brei verwandeln. Dieser wird nach dem Erkalten über Glaswolle scharf abgesaugt, der Rückstand zunächst mit wenig 40proz. Kalilauge, darauf mit eiskaltem absolutem Alkohol in kleinen Portionen so lange ausgewaschen, bis das ablaufende Filtrat nicht mehr alkalisch reagiert. Die hinterbleibende Masse stellt das fast reine Kaliumsalz der Cinchoninsäure dar, aus welchem diese selbst durch Mineralsäure abgeschieden werden kann.

Eigenschaften: Feine Nadeln, welche 1 Mol. Kristallwasser enthalten (aus heisser konzentrierter Lösung) oder monokline Tafeln oder Prismen mit 2 Mol. Kristallwasser (bei langsamer Kristallisation aus verdünnter Lösung). Verliert bei 100° das Wasser, erweicht bei 235 bis 236°, schmilzt bei 253—254°. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Akridinsäure,



Chinolin-2,3-dikarbonsäure.

Akridinsäure lässt sich durch Oxydation von Akridin nach folgender Methode von Gräbe und Caro[1]) erhalten:

10 g Akridinchlorhydrat werden in möglichst wenig heissem Wasser gelöst, mit Natronlauge schwach übersättigt und in einem geräumigen Kolben auf dem Wasserbade erhitzt. Dann lässt man aus einem Tropftrichter eine Lösung von 60 g Permanganat in 1 Liter Wasser äusserst langsam zufliessen und schüttelt öfters um. Die Lösung darf nie einen Ueberschuss an Permanganat enthalten. Die Dauer der ganzen Operation nimmt etwa 36 Stunden in Anspruch. (Das Erwärmen

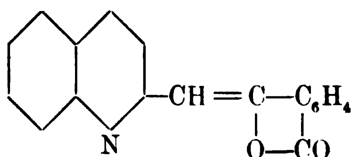
[1]) Ber. **13** (1880) 100.

und Zufliessenlassen wird nachts unterbrochen.) Die filtrierte farblose Flüssigkeit wird mit Salzsäure angesäuert. Erst nach mehrstündigem Stehen beginnt eine Ausscheidung von feinen Nadeln, deren Menge sich allmählich vermehrt. Durchschütteln mit etwas Aether befördert die Ausscheidung der Säure.

Die Ausbeute hängt wesentlich davon ab, dass nie ein Ueberschuss von Permanganat vorhanden ist. Aus 10 g Akridinchlorhydrat werden bei gutem Reaktionsverlauf 2—2,7 g Akridinsäure erhalten.

Eigenschaften: Feine lange Nadeln (aus Wasser), welche 2 Mol. Kristallwasser enthalten, von denen bei längerem Liegen über Schwefelsäure, rascher beim Erwärmen auf 80—90° das eine entweicht. Das andere Molekül wird bei 120—130° abgegeben. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in heissem. Sehr wenig löslich in Aether.

Chinolingelb,



Chinophthalon.

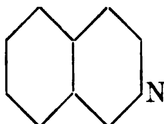
Man erhitzt nach einer von H. Erdmann[1]) angegebenen Ausführungsform einer Methode von Jacobsen und Reimer[2]) in einem mit Steigrohr versehenen Kolben 150 g Phthalsäureanhydrid mit 145 g Chinaldin und 150 g wasserfreiem Chlorzink 4—5 Stunden lang im Oelbade auf 200°. Die beim Erkalten kristallinisch erstarrende Masse löst man durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 100° und giesst die Masse in das etwa 20fache Volumen Wasser. Der Farbstoff scheidet sich in braungelben Flocken aus, die man absaugt und zunächst aus Eisessig, darnach aus Alkohol umkristallisiert.

Eigenschaften: Feine, goldgelbe Nadeln (aus Alkohol), die bei 238—240° schmelzen. Bei höherer Temperatur sublimiert die Substanz unzersetzt. Unlöslich in Wasser; wenig löslich in Aether, schwer in kochendem Alkohol und mässig in heissem Eisessig, leicht in kaltem Chloroform.

---

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.
[2]) Ber. **16** (1883) 1082.

Isochinolin,



I. Gewinnung aus rohem Steinkohlenteerchinolin.

Isochinolin lässt sich aus dem Steinkohlenteerchinolin durch fraktionierte Kristallisation der sauren Sulfate erhalten.

Für eine von Hoogewerff und von Dorp [1]) stammende Methode gibt H. Erdmann [2]) folgende Ausführungsform an:

300 g rohes Chinolin werden in einem Zweiliterkolben in 600 g Alkohol (95—96proz.) gelöst und zu der Lösung 210 g konzentrierte Schwefelsäure gegeben. Das Gemisch lässt man einige Zeit in der Kälte stehen, filtriert dann von dem ausgeschiedenen Sulfat ab und zerlegt dieses durch überschüssige Kalilauge.

Die ausgeschiedenen Basen werden mit Hilfe von Aether gesammelt und nach dem Abtreiben des Aethers auf dem Wasserbade der fraktionierten Destillation unterworfen. Hierbei fängt man in zwei Portionen, von 230—236° und 236—243° auf. Die letztere Fraktion wird wieder mit Schwefelsäure in saures Sulfat umgewandelt und dieses so oft aus 2 Teilen Alkohol von 98% umkristallisiert, bis es den Schmp. 205° zeigt. Nach dem Zerlegen mit Kalilauge wird das Isochinolin mit Aether aufgenommen und nochmals fraktioniert.

Die Ausbeute hängt natürlich im wesentlichen von der Zusammensetzung des angewandten Rohchinolins ab. Sie ist nicht gross, da das genannte Rohprodukt hauptsächlich aus Chinolin besteht und ausserdem noch ca. 20% Chinaldin enthält.

II. Synthetische Darstellung.

Zur Darstellung von Isochinolin wählt man nach Pictet und Gams [3]) folgende Reaktionsfolge:

Man verwandelt ω-Aminoazetophenon [4]) in ω-Formamino-azetophenon, reduziert letzteres zu Formaminomethyl-phenyl-karbinol und erhält daraus durch wasserentziehende Mittel Isochinolin. 5 g ω Aminoazetophenonchlorhydrat werden in 20 g kristallisierter Ameisensäure gelöst und während 4 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, wobei Chlorwasserstoff fortwährend entweicht. Dann wird die Lösung

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **4** (1885) 125; **5** (1886) 305.

[2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

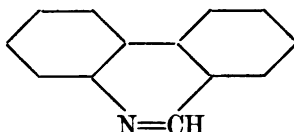
[3]) Ber. **43** (1910) 2390.

[4]) Ber. **44** (1911) 1545.

auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft und der Rückstand mehrmals mit Aether extrahiert. Es bleibt dabei eine hellgelbe Masse (ca. 3 g) zurück, die der Hauptsache nach aus unverändertem Chlorhydrat besteht und zu einer neuen Operation verwendet werden kann. Die vereinigten ätherischen Lösungen hinterlassen durch Destillation ein bräunliches Oel, welches im Exsikkator vollständig zu Kristallen erstarrt. Dieselben werden aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther umkristallisiert und bilden dann grosse flache Prismen, die bei 70—71 ° schmelzen. Ausbeute 1,5 g [1]. Die so erhaltene Menge Formaminoazetophenon wird in 10 ccm Alkohol gelöst und nach Zusatz von 10—15 ccm Ameisensäure mit 15—20 g 3proz. Natriumamalgam bei 60 bis 70 ° reduziert; alsdann wird die Flüssigkeit mit viel Wasser versetzt, wobei sich ein rosagefärbtes Oel abscheidet, welches sofort mit Aether ausgeschüttelt wird. Die ätherische Lösung hinterlässt bei der Destillation einen flüssigen Rückstand, welcher, wenn man ihn im Vakuumexsikkator über festem Kali trocknet, alsbald erstarrt. Dieses Produkt wird in ca. 8 Teilen Toluol gelöst und die Lösung mit 5 Teilen Phosphorpentoxyd versetzt und eine Viertelstunde im Sieden erhalten, wobei sich das Pentoxyd gelblich färbt und zusammenballt. Dann wird das Toluol abgegossen, der halbfeste Rückstand vorsichtig mit Wasser behandelt, worin er sich löst und mit Kalilauge im Ueberschuss versetzt. Das Isochinolin scheidet sich dabei als hellbraunes Oel ab, welches mit Aether aufgenommen, getrocknet und destilliert wird.

Eigenschaften: Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von benzaldehydähnlichem Geruch, welche bei 236—236,5 ° siedet und beim Kühlen mit Eiswasser zu einer strahlig kristallinischen Masse vom Schmp. 24—25 ° erstarrt.

Phenanthridin,



Zur Darstellung von Phenanthridin wird nach Pictet und Hubert [2]) zunächst o-Amidobiphenyl am Rückflusskühler 2 Stunden lang mit einem Ueberschuss von Ameisensäure gekocht, die unverbrauchte Säure abdestilliert und der bald erstarrende Rückstand aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Man erhält so o-Formamidobiphenyl in langen, weissen Nadeln vom Schmp. 75 °.

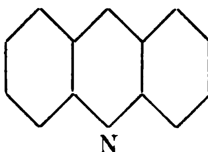
[1]) Vgl. Bachstez, Ber. **47** (1914) 3164.
[2]) Ber. **29** (1896) 1183.

Zur Ueberführung in das Phenanthridin wird die Substanz mit der 3—4fachen Menge gepulvertem Chlorzink auf dem Sandbade langsam auf 250—300° erhitzt und auf dieser Temperatur so lange erhalten, bis die Gasentwicklung aufgehört hat, was nach 1½—2 Stunden der Fall ist. Dann wird die Reaktionsmasse in warmer verdünnter Salzsäure gelöst, die von einer kleinen Menge harziger Produkte abfiltrierte Lösung mit Natronlauge im grossen Ueberschuss versetzt, und die Base durch Schütteln mit Aether extrahiert. Man dampft den Aether ab, löst den Rückstand in Salzsäure und versetzt mit Sublimatlösung in grossem Ueberschuss. Das Phenanthridin wird so in Form seines unlöslichen Quecksilberdoppelsalzes vollständig niedergeschlagen, während eine geringe Menge Amidobiphenyl (durch Kohlenoxydabspaltung aus der Formylverbindung zurückgebildet) in Lösung bleibt. Das abfiltrierte Quecksilberdoppelsalz löst man darauf in heisser verdünnter Salzsäure wieder auf und zerlegt es mit Schwefelwasserstoff. Die so erhaltene, fast farblose, blau fluoreszierende Lösung des Chlorhydrates wird zur Trockne eingedampft und das Salz noch durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt; es bildet kleine, farblose Nadeln.

Mittels Natriumkarbonat setzt man die Base aus dem Chlorhydrat in Freiheit. Man kristallisiert sie aus heissem verdünntem Alkohol um.

Eigenschaften: Weisse Nadeln vom Schmp. 104°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, sehr wenig in Wasser.

Akridin,



Eine Synthese, welche Akridin in grösseren Mengen leicht zugänglich macht, ist nicht bekannt. Von den bekannten Bildungsweisen eignet sich zur Darstellung der Verbindung am besten die folgende, von O. Fischer und Körner[1]) angegebene:

Man erhitzt 1 Teil Chloroform mit 1 Teil Diphenylamin, 1 Teil wasserfreiem Chlorzink und etwa ½ Teil Zinkoxyd in Einschlussröhren 7—8 Stunden auf 200—210°. Der Röhreninhalt wird mit konzentrierter Salzsäure ausgekocht, die filtrierte Lösung in Wasser gegossen, von dem dabei abgeschiedenen nicht in Reaktion getretenen Diphenylamin abfiltriert und dann das Akridin, allerdings zusammen mit noch etwas

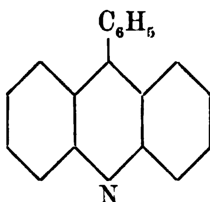
[1]) Ber. **17** (1884) 102; s. auch Monatsh. **37** (1916) 698.

Diphenylamin, mit Alkali gefällt. Man reinigt das Akridin durch Umkristallisieren aus heissem Wasser.

Eigenschaften: Prächtige farblose Blättchen vom Schmp. 107°. Destilliert unzersetzt bei 345—346°. Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Kohlenwasserstoffen. Die Lösungen zeigen blaue Fluoreszenz.

Der Staub und die Dämpfe des Akridins reizen heftig zum Niesen. Auf die Haut gebracht, wirkt es brennend.

Phenylakridin,



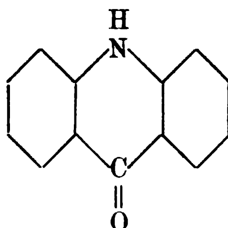
Nach Bernthsen[1]) werden 30 g Benzoyldiphenylamin mit dem gleichen Gewicht gepulverten wasserfreien Chlorzinks einige Stunden auf 210—230°, dann noch 10 Stunden lang auf 260—280° erhitzt. Die grüne Schmelze wird mit Alkohol ausgekocht, die alkoholische Lösung in wässeriges Ammoniak gegossen, der erhaltene dunkel gefärbte Niederschlag wiederholt mit heisser Salzsäure extrahiert, der Auszug mit Ammonik gefällt, schliesslich die filtrierte und getrocknete Masse mit Benzol ausgezogen; die beim Verdunsten erhaltenen Kristalle werden aus Benzol oder Alkohol oder einem Gemisch beider unter Zusatz von Tierkohle mehrfach umkristallisiert. Man erhält so die Base leicht in reinem Zustand.

Das für den Versuch notwendige Benzoyldiphenylamin lässt sich leicht aus Benzoylchlorid und Diphenylamin, am besten in ätherischer Lösung, darstellen. Man destilliert den Aether aus der vom abgeschiedenen Kristallpulver abfiltrierten Lösung ab, vereinigt mit letzterem den erhaltenen Rückstand, behandelt ihn mit heissem Wasser, extrahiert mit kaltem Alkohol und kristallisiert den Rückstand aus siedendem Alkohol um. (Schmp. 177°.)

Eigenschaften: Dicke, benzolhaltige Prismen (aus kalten verdünnten Benzollösungen); benzolfreie monokline Blättchen (aus heissen konzentrierten Benzollösungen) oder gelbe Prismen. Schmp. 182—183°. Sdp. 403—404°. Leicht löslich in Benzol, mässig in Aether, schwer in kaltem Alkohol.

[1]) Ann. **224** (1884) 12.

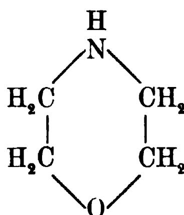
Akridon,



Nach Gräbe und Ullmann[1]) vermischt man 1 Teil o-Amidobenzophenon (s. dort) mit 4 Teilen Bleioxyd und erwärmt dann in einem Tiegel mittels eines Oelbades in der Weise, dass man die Temperatur im Laufe von $1^1/_2$—2 Stunden langsam auf 300—350° (Badtemperatur) steigen lässt. Dann lässt man erkalten und zieht mit Alkohol aus. Auf Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure und Wasser wird das Akridon gefällt, während etwas unverändertes Amidobenzophenon in Lösung bleibt. — Ausbeute 40—50%.

Eigenschaften: Dicke gelbe Nadeln vom Schmp. 345° (korr.). Destilliert unzersetzt. Ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol. Die alkoholische Lösung fluoresziert intensiv blau.

Morpholin[2]),



Tetrahydro-p-oxazin.

Ausgangsmaterial bildet der Bromäthyl-β-Naphthyläther und p-Toluolsulfamid.

Ersteren erhält man[3]), indem man β-Naphthol in etwas überschüssiger Natronlauge löst und auf 1 Mol. des Salzes 2 Mol. Aethylenbromid unter Zusatz von Alkohol im geschlossenen Rohr einige Stunden lang im Wasserbade einwirken lässt. Der in Alkohol lösliche Körper kristallisiert in schönen Blättchen, die bei 96° schmelzen. Ausbeute 80% der Theorie.

1 Mol. p-Toluolsulfamid — man erhält dieses durch Einwirkung

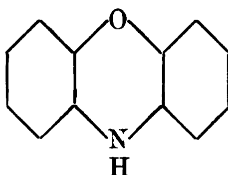
[1]) Ann. **291** (1896) 15.
[2]) Ber. **34** (1901) 1157.
[3]) Ber. **13** (1880) 1953.

von Ammoniak auf p-Toluolsulfochlorid (s. S. 650) — wird mit 2 Mol. Bromäthyl-β-Naphthyläther und zunächst der einem Mol entsprechenden Menge alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler bis zum Eintritt nahezu neutraler Reaktion gekocht, dann werden noch 2 Dritteile der zuerst angewandten Laugenmenge hinzugefügt und, nachdem diese verbraucht sind, der Rest der zu 2 Mol. noch fehlenden Menge alkoholischen Kalis zugegeben. Wenn nach weiterem Kochen die Reaktion wieder neutral geworden ist, dampft man den Alkohol ohne Rücksicht auf die ausgeschiedene, feste Masse ab, und digeriert den Rückstand mit Wasser, dem man zur Lösung etwa noch vorhandenen p-Toluolsulfamids etwas Natronlauge zufügt. Der feste Rückstand besteht im wesentlichen aus p-Toluolsulfo-di-β-naphthoxyäthylamid und ist zur Weiterverarbeitung hinreichend rein. Aus heissem Eisessig umkristallisiert schmilzt sie bei 130°.

Die Spaltung dieser Verbindung in Toluol, Schwefelsäure, β-Naphthol und Morpholin erfolgt durch Mineralsäuren erst bei 170 bis 180°. Man erhitzt hiezu entweder mit der 5fachen Menge 25proz. Salzsäure 5—6 Stunden im geschlossenen Rohr oder kocht mit 70% Schwefelsäure im offenen Gefäss. Die Lösung wird mit Wasser verdünnt, vom ausgeschiedenen Naphthol filtriert, alkalisch gemacht und die Base mit Wasserdampf abgeblasen. Das Morpholin scheidet sich hiebei als Oel ab, das erst nach dem Trocknen durch festes Aetznatron vom Aether aufgenommen wird. Die über Aetznatron stundenlang getrocknete ätherische Lösung hinterlässt das Morpholin als ein bei 128 bis 130° siedendes Oel, welches von der letzten Spur Wasser am besten durch Destillation über metallischem Natrium befreit wird.

Eigenschaften: Morpholin ist eine farblose, leicht bewegliche, sehr hygroskopische Flüssigkeit von piperidinähnlichem Geruch und stark alkalischer Reaktion. Sdp. 128°. Leicht flüchtig mit Aether- und Wasserdämpfen. Mit den gebräuchlichen Lösungsmitteln in allen Verhältnissen mischbar. Seine Dämpfe rauchen an der Luft.

Phenoxazin,



Nach Kehrmann und Stampa[1]) werden gleiche Gewichtsteile o-Amidophenol und Brenzkatechin in einem schief gestellten, mit

[1]) Ann. **322** (1902) 9.

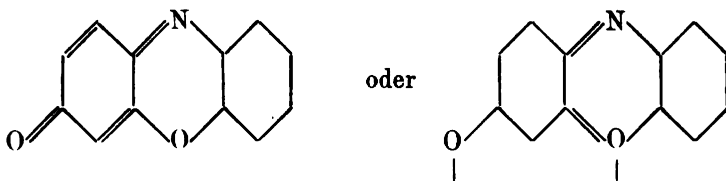
Kohlensäure gefüllten Bombenrohr während 40 Stunden auf 250—260° erhitzt. Der erkaltete halbkristallinische, fast schwarze Inhalt mehrerer je 8—10 g enthaltender Röhren wird in der eben hinreichenden Menge siedenden Alkohols gelöst, die Lösung auf Zimmertemperatur abgekühlt und vorsichtig unter jedesmaligem Umschütteln portionsweise mit verdünnter Salzsäure versetzt. Es gelingt so, den grössten Teil der Verunreinigungen zu fällen, ohne dass beträchtliche Mengen von Phenoxazin mitgerissen werden, falls man den Zusatz von Salzsäure im richtigen Augenblick unterbricht. Man filtriert nun durch ein Faltenfilter, bringt nach vollständigem Abtropfen Filter samt Niederschlag in den Kolben zurück, verdünnt mit soviel Alkohol, dass sämtliches Phenoxazin sicher in Lösung ist und fällt von neuem fraktioniert mit Salzsäure. Man filtriert zum ersten Filtrat und wiederholt diese Operation noch ein drittes Mal. Die vereinigten hellblaugrünen Filtrate werden nun mit soviel Wasser verdünnt, dass erneuter Zusatz keine Abscheidung mehr hervorbringt. Hiedurch entsteht ein reichlicher hellgrauer, deutlich kristallinischer Niederschlag, der sich gut absaugen und mit Wasser waschen lässt. Filtrat und Waschwasser werden vereinigt, in eine geräumige Porzellanschale gegossen und einige Tage sich selbst überlassen. Der Alkohol verdunstet, und es scheidet sich noch eine zweite beträchtliche Quantität von ziemlich reinem Phenoxazin aus. Zur weiteren Reinigung löst man das Rohprodukt direkt nach dem Absaugen in der eben hinreichenden Menge siedenden Alkohols und lässt kristallisieren. Die Lösung erstarrt zum Kristallbrei, welcher abgesaugt, mit wenig eiskaltem Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet wird.

Die Ausbeute an rohem Phenoxazin beträgt 50—60% der Theorie.

Vollkommen rein erhält man den Körper durch letztmaliges Umkristallisieren aus Benzol.

Eigenschaften: Farblose Blätter vom Schmp. 156°. Destilliert grösstenteils unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether Chloroform und Benzol; ziemlich wenig löslich in Ligroin.

Phenoxazon,



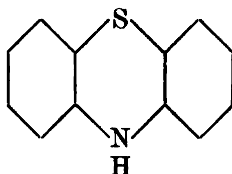
Nach Kehrmann und Saager[1]) löst man 0,5 g Phenoxazin in 100 ccm kaltem Eisessig und setzt zunächst unter Kühlen eine kalte

[1]) Ber. 35 (1902) 341.

konzentrierte wässerige Eisenchloridlösung, etwa das 10fache der Theorie, hinzu. Die anfangs farblose Lösung wird rotviolett und enthält dann das unbeständige Chlorid des Phenoxazoniums. Man verdünnt jetzt mit siedendem Wasser auf ungefähr 1 Liter und erhitzt während einiger Minuten zum Sieden. Die violettrote Farbe geht nun durch ein Schmutzigblau und Grün, in Rotbraun über, während ein geringer Niederschlag entsteht. Man kühlt ab, saugt ab, wäscht mit Wasser und extrahiert das Filtrat wiederholt mit Benzol, welches das Phenoxazon mit goldgelber Farbe löst. Die Benzollösung wird nun im Wasserbade zur Trockene verdampft, der Rückstand in der eben hinreichenden Menge siedenden Alkohols gelöst und die orangegelbe Lösung in 300 ccm siedendes Wasser gegossen. Man verjagt nun den Alkohol durch Kochen, wobei ein geringer, aus Verunreinigungen bestehender Niederschlag entsteht, und filtriert siedend heiss durch ein Faltenfilter. Aus der orangeroten wässerigen Lösung kristallisiert während des Erkaltens reines Phenoxazon (etwa 0,2 g) in goldbraunen. glänzenden Blättchen aus. Der oben erwähnte, durch Abkühlen und Filtrieren der Reaktionslösung erhaltene Niederschlag liefert, mit Hilfe von Alkohol und Wasser in der beschriebenen Weise gereinigt, noch eine gewisse Menge (0,05—0,1 g) derselben Verbindung.

Eigenschaften: Goldbraune, glänzende Blättchen vom Schmp. 216—217°. Leicht löslich in Benzol, etwas weniger leicht in Alkohol, sehr wenig in kaltem, ziemlich gut in siedendem Wasser mit orangeroter Farbe.

Thiodiphenylamin,



Phenthiazin.

Nach Ackermann[1]) erhält man Thiodiphenylamin in sehr guter Ausbeute auf folgende Weise:

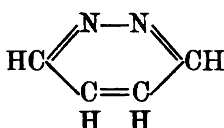
Man schmilzt ein Gemisch von 8,4 Teilen Diphenylamin, 3,2 Teilen gepulvertem Schwefel und 1,2 Teilen gepulvertem Aluminiumchlorid (wasserfrei) zusammen. Bei 140—150° beginnt eine sehr lebhafte Schwefelwasserstoffentwicklung, die man zweckmässig durch Herabsetzen der Temperatur auf 135—140° mässigt. Noch während man, gegen Ende der Reaktion, die Temperatur auf ca. 160° steigert,

[1]) D.R.-P. 222879.

erstarrt die Schmelze zu einer grauen kristallinischen Masse, die nach dem Zerkleinern mit Wasser und darauf mit verdünntem Alkohol ausgezogen wird. Man kristallisiert das zurückbleibende Rohprodukt aus Alkohol um.

Eigenschaften: Gelbliche, glänzende Blätter (aus Alkohol) vom Schmp. 180°. Sdp. 371°. Sublimiert leicht in Blättchen. Mässig löslich in kaltem Aether, wenig in kaltem Alkohol, leicht in Benzol und sehr wenig in Ligroin.

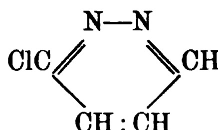
Pyridazin,



1,2-Diazin.

Zur Darstellung von Pyridazin geht man nach Gabriel[1]) zweckmässig von Pyridazon (s. dort) aus, verwandelt dieses in Chlorpyridazin und substituiert in letzterem des Halogen durch Wasserstoff.

Man erwärmt 5 g fein gepulvertes Pyridazon mit 20 ccm frisch destilliertem Phosphoroxychlorid im Siedekolben mit aufwärts gerichtetem Ansatzrohr unter tüchtigem Umschütteln auf dem Wasserbade, bis — nach etwa 5 Minuten — eine dunkle Lösung entstanden ist. Dann wird im Vakuum bei etwa 70° das unverbrauchte Oxychlorid abdestilliert. Der dunkle Rückstand von rohem 3-Chlorpyridazin,



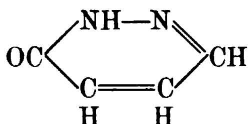
kann ohne weitere Reinigung sofort auf Pyridazin verarbeitet werden. Man löst ihn unter Kühlung mit 20 ccm farbloser Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127°, fügt dann noch ebensoviel Jodwasserstoffsäure und 3 g roten Phosphor hinzu und kocht ca. $1^1/_2$ Stunden am Rückflusskühler. Darauf verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser, filtriert vom Phosphor ab, dampft die Jodwasserstoffsäure im Vakuum ab, löst den Rückstand in wenig Wasser und fügt einen Ueberschuss von fester Soda hinzu. Die dabei sich abscheidenden dunklen Oeltröpfchen schüttelt man mit Aether aus. Aus ihm werden durch Destillation 2 g Pyridazin gewonnen.

---

[1]) Ber. 42 (1909) 658.

Eigenschaften: Flüssigkeit, welche gegen —15° erstarrt und dann bei —8° wieder schmilzt. Sdp. 208° (korr.). Mischbar mit Wasser; leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol; unlöslich in Ligroin.

Pyridazon,

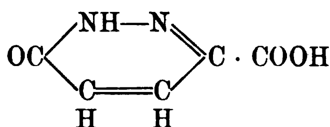


3-Oxy-pyridazin.

Pyridazon erhält man nach Gabriel[1]) durch einfaches Schmelzen von Pyridazon-3-karbonsäure (s. dort). Diese Verbindung verwandelt sich dabei unter Abgabe von Kohlensäure fast quantitativ in Pyridazon, welches beim Erkalten zu einer harten, grauen, kristallinischen Masse erstarrt. Es wird durch Destillation (am zweckmässigsten im Vakuum), leicht farblos und rein gewonnen.

Eigenschaften: Farblose quadratische, oblonge oder keilförmige Kristalle (aus wenig Essigester), welche Kristallessigester enthalten, den sie bei ca. 75° unter Schmelzen abgeben. Die von Kristallflüssigkeit befreite Substanz schmilzt bei 103—104°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Pyridazon-karbonsäure,



3-Oxy-pyridazin-6-karbonsäure.

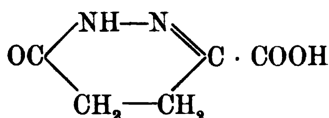
Die Verbindung wird nach Gabriel[1]) aus Pyridazinon-3-karbonsäure (s. dort) durch Oxydation mit Brom erhalten. Man tröpfelt in eine heisse Lösung von 28 g Pyridazinonkarbonsäure in 140 ccm Eisessig so lange Brom ein, als dessen Färbung verschwindet, wozu etwa 32 g Halogen nötig sind. Alsdann wird der etwaige Bromüberschuss mit etwas wässeriger schwefliger Säure entfärbt und etwa das gleiche Volumen Wasser zugefügt. Es fällt dabei die Pyridazonkarbonsäure als schweres feinkristallinisches Pulver zu Boden, das man am nächsten Tag abfiltriert. Ausbeute 23 g (82% der Theorie).

Die Substanz kann aus heissem Wasser umkristallisiert werden.

Eigenschaften: Glitzernde, oktaederähnliche Gebilde (aus Wasser), die bei 259—260° unter Gasentwicklung schmelzen.

[1]) Ber. 42 (1909) 657.

Pyridazinon-karbonsäure,



3-Oxy-4,5-dihydro-pyridazin-6-karbonsäure.

Nach Gabriel[1]) werden 81 g rohe α-Ketoglutarsäure (s. unten) in 750 ccm Wasser mit einer Lösung von 74 g Hydrazinsulfat in 1100 ccm n-Natronlauge auf dem Wasserbade zur völligen Trockene verdampft. Die entstandene Salzkruste löst man in 750 ccm siedendem Wasser; beim Erkalten scheidet sich ein Brei langer Nadeln des Natriumsalzes der Pyridazinonkarbonsäure (60 g) aus.

Zur Darstellung der freien Säure löst man 58 g Natriumsalz in 70 ccm kochender 10proz. Salzsäure. Beim Erkalten schiessen derbe Prismen der Säure an. Ausbeute an wasserfreier Substanz 45 g.

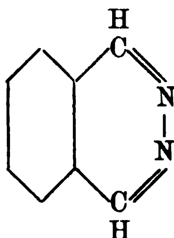
Die rohe α-Ketoglutarsäure ($COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOH$) gewinnt man in der Weise, dass man Oxalbernsteinsäureester mit dem doppelten Volumen rauchender Salzsäure über Nacht stehen lässt, die klare Lösung bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung (ca. 2 Stunden) gelinde kocht, danach auf dem Wasserbade erst völlig und dann noch einmal mit etwas Wasser eindampft. Der hinterbleibende Sirup erstarrt über Nacht zu einer kristallinischen Masse (Ausbeute 81 g aus 171 g Oxalbernsteinsäureester).

Der zur Darstellung der Ketoglutarsäure dienende Oxalbernsteinsäureester wird nach W. Wislicenus[2]) in folgender Weise erhalten: Man übergiesst in einem Kolben alkoholfreies Natriumäthylat (aus 15 g Natrium) mit vollkommen trockenem Aether und fügt portionsweise unter Umschütteln 100 g Oxalester hinzu. Unter diesen Bedingungen löst sich das Natriumäthylat langsam auf. Man fügt zu der trüben Flüssigkeit nach mehrstündigem Stehen 119 g Bernsteinsäureester. Man erhält eine klare gelbe Lösung, die man einige Tage stehen lässt. Dann schüttelt man unter Abkühlen mit Wasser durch, hebt die überstehende Aetherschicht, welche noch etwas unveränderten Bernsteinsäureester enthält, ab und zersetzt die im Wasser gelöste Natriumverbindung durch verdünnte Säure. Der Oxalbernsteinsäureester scheidet sich als schweres Oel aus und wird ausgeäthert. Die Aetherlösung wäscht man mit wenig Sodalösung, filtriert sie durch trockene Filter und entfernt den Aether im Vakuum.

[1]) Ber. **42** (1909) 655.
[2]) Ber. **22** (1889) 885.

Eigenschaften: Die Pyridazinon-3-karbonsäure kristallisiert mit 1 Mol. Kristallwasser, das bei 100° entweicht. Wasserfrei schmilzt sie bei 198°. Sie ist leicht löslich in heissem Wasser.

Phthalazin,



4,5-Benzo-pyridazin.

Man kocht nach Gabriel und F. Müller[1]) 10 g ω_2-Tetrabrom-o-xylol 6—8 Stunden mit 1 Liter Wasser am Rückflusskühler; die von einer kleinen Menge unveränderter Substanz abgegossene Lösung wird mit Alkali neutralisiert und mit 1 Mol. Hydrazinsulfat und 2 Mol. Kaliumhydroxyd (pro 1 Mol. $C_8H_6Br_4$) vermischt. Dann dampft man die schwach saure Flüssigkeit bis zum Beginn der Kristallisation ein, übersättigt sie stark mit Alkali, schüttelt sie 3—4mal mit Benzol aus und entzieht den Benzolauszügen die Base durch Schütteln mit Salzsäure. Die saure Lösung wird auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, wobei 3,5 g salzsaures Phthalazin zurückbleiben (= 88,7% der Theorie).

Zur Gewinnung der freien Base behandelt man das Chlorhydrat mit Kalilauge, zieht das Phthalazin mit Benzol aus und verdunstet das Benzol.

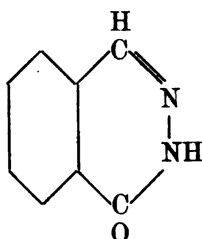
Das für obige Darstellung nötige ω-Tetrabrom-o-xylol wird nach Gabriel und Müller in folgender Weise erhalten: In 20 g o-Xylol, die sich in einem Fraktionierkolben befinden, dessen seitliches Ansatzrohr verlängert und nach oben gebogen ist, so dass es als Rückflusskühler dient, wird bei 140° die berechnete Menge Brom (4 Mol.) sehr langsam eingetröpfelt. Es empfiehlt sich, den Tropftrichter in den Hals des Kolbens einschleifen zu lassen, um einen Verschluss durch Kork oder Gummi zu vermeiden, welche durch Brom und Bromwasserstoff stark angegriffen werden und eine Verschmierung des Reaktionsproduktes herbeiführen würden. Die Masse wird, nachdem alles Brom eingetropft ist, in eine Schale gegossen, worin sie sofort kristallinisch erstarrt (73 g). Nach dem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol und

[1]) Ber. **28** (1895) 1831.

Abpressen auf Ton werden 60% der theoretischen Ausbeute an Tetrabromid gewonnen. (Schmp. 115—117°).

Eigenschaften: Phthalazin kristallisiert (aus Aether) in schwach gelblichen, flachen Nadeln vom Schmp. 90—91°. Sdp. gegen 315—317° (unter teilweisem Zerfall). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Benzol, Essigester, weniger leicht in Aether, unlöslich in Ligroin.

Phthalazon,



1-Oxo-phthalazin-dihydrid-(1,2).

Für die Darstellung von Phthalazon empfehlen Gabriel und Neumann[1]) folgendes Verfahren:

25 g Phthalid (s. dort) werden bei 140° entweder durch Einleiten von Bromdampf (1 Mol.) mittels Kohlensäure oder noch bequemer durch langsames Eintröpfeln von Brom in α-Bromphthalid verwandelt. Das nach dem Erkalten erstarrte, fast farblose, kristallinische Produkt (ca. 40 g) wird in $^1/_2$ Liter heissem Wasser auf dem Wasserbade unter Umschwenken gelöst (Bildung von Phthalaldehydsäure) und dann mit der zur Neutralisation der entstandenen Bromwasserstoffsäure und Phthalaldehydsäure eben nötigen Menge konzentrierter Natronlauge versetzt. Nunmehr giesst man in die heisse Flüssigkeit eine heisse Lösung, welche 25 g Hydrazinsulfat und 7,7 g Natriumhydroxyd in etwa 80 cm Wasser enthält. Die Mischung erfüllt sich sofort mit einem gelblichen Niederschlag, der beim Erhitzen auf dem Wasserbade farblos wird und bis auf die geringe Menge eines farblosen Pulvers wieder in Lösung geht. Man filtriert die Flüssigkeit heiss, worauf das Filtrat beim Erkalten zu einem Brei langer Nadeln von Phthalazon erstarrt.

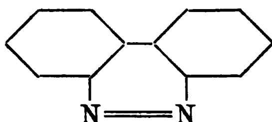
Ausbeute ca. 20 g.

Eigenschaften: Glasglänzende lange Nadeln vom Schmp. 182°. Sdp. 337° bei 755 mm Druck). Sublimiert in Prismen. Leicht löslich in Wasser, sehr leicht in warmem Alkohol oder Benzol.

---

[1]) Ber. **26** (1893) 523.

Phenazon,



Dibenzopyridazin.

Phenazon lässt sich leicht durch geeignete Reduktion von 2,2'-Dinitrobiphenyl erhalten.

Täuber[1]) gibt folgende Vorschrift: 5 g 2,2'-Dinitrodiphenyl (s. unten) werden in 200 g Methylalkohol gelöst; die Lösung wird unter Wasserkühlung und fortwährendem Umschütteln innerhalb 45 Minuten mit 250 g 3proz. Natriumamalgam versetzt. Nachdem man noch einige Zeit ohne äussere Kühlung weiter geschüttelt hat, giesst man die methylalkoholische Lösung vom Quecksilber ab, filtriert sie und dampft sie bis auf ein geringes Volumen ein. Durch Zusatz von Wasser scheidet man die Base ab. Man löst sie nach dem Abfiltrieren in etwa 10proz. Salzsäure, verdünnt noch mit Wasser und fällt kalt mit Ammoniak. Die dadurch kristallinisch abgeschiedene Base kristallisiert man einige Male aus verdünntem Alkohol um. Ausbeute ca. 2 g.

Wohlfahrt[2]) empfiehlt die elektrolytische Reduktion von 2,2'-Dinitrodiphenyl. Als Anode dient ein Bleistreifen in einer mit kalt gesättigter Sodalösung gefüllten Tonzelle, als Kathode ein Nickeldrahtnetzzylinder von 250 qm einseitiger Oberfläche. Elektrolysiergefäss ist ein Becherglas.

Man löst 10 g Dinitrobiphenyl heiss in 220 ccm Alkohol und 30 ccm Wasser mit einem Zusatz von 2 g Natriumazetat. Bei einer Stromdichte von 5—6 Amp. pro 1 qcm verläuft die Reduktion äusserst glatt ohne Entwicklung von Wasserstoff. Wenn etwas mehr als die nötigen 8,8 Amp.-Stunden eingeleitet sind, wird der Strom unterbrochen und die Lösung filtriert. Aus dem stark eingedampften Filtrat wird das Phenazon mit Wasser ausgefällt. Hierauf löst man das Rohprodukt mehrmals mit verdünnter Salzsäure, filtriert und fällt mit Ammoniak aus, wobei die Substanz in feinen grüngelben Nädelchen erhalten wird. Die Ausbeute beträgt 95% der Theorie.

Das für die Ausführung der obigen Methoden nötige Dinitrobiphenyl gewinnt man nach Niementowski[3]) in folgender Weise: Man suspendiert 276 g (2 Mol.) feingepulvertes und durch ein feines Sieb getriebenes o-Nitranilin in einem 4-Literkolben in 2 Liter Wasser und 700 ccm roher Salzsäure, und diazotiert unter kräftigem Umschüt-

1) Ber. **24** (1891) 3085.

2) J. prakt. Chem. (2) **65** (1902) 296.

3) Ber. **34** (1901) 3327.

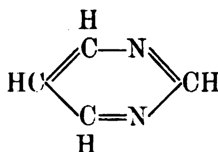
teln mittels einer gesättigten, wässerigen Lösung von Natriumnitrit. Falls sich dabei die Flüssigkeit, was besonders gegen Ende der Operation gewöhnlich eintritt, stärker erhitzen sollte, so sorgt man für Kühlung mit kaltem Wasser von aussen, oder trägt einige Stückchen Eis in die Lösung ein. Vier solche Portionen können ohne besondere Mühe nebeneinander gleichzeitig verarbeitet werden.

Zur Zersetzung dieser Diazolösung nach der Gattermannschen Methode sind 1000 bis 1200 g Kupfer notwendig, welche aus 4—5 kg Kupfervitriol durch Umsetzen mit Zinkstaub und Auswaschen des Metalls am Koliertuch mittlerweile dargestellt worden sind[1]. Auf dieses als dickliche Paste am Boden eines geräumigen Porzellantopfes aufgetragene Metall giesst man durch ein Faltenfilter die Diazolösung, sorgt für gehöriges Durchmischen der reagierenden Masse (am besten mittels Rührwerk), und verhütet ein zu starkes Steigen der Temperatur durch Eintragen von Eisstückchen. Beim Verarbeiten kleinerer Mengen o-Nitranilin (bis zu 200 g) kann die Eiskühlung unterlassen werden.

Nachdem die Reaktionsmasse $^1/_4$ Stunde andauernd gerührt wurde, sammelt man den Niederschlag am Koliertuch, verdrängt das Wasser durch Alkohol und extrahiert mit siedendem Benzol. Das Dinitrobiphenyl ist in Benzol leicht löslich; nach 5- oder 6maligem Auskochen mit diesem Lösungsmittel enthält der Niederschlag keine Spur mehr von diesem Produkt. Die im Wasserbade eingeengten Benzolauszüge liefern derbe Kristalle der Dinitroverbindung, welche abgesaugt und mit wenig Alkohol ausgwaschen werden. Ausbeute ca. 60% des angewandten Nitranilins.

Eigenschaften: Phenazon bildet feine, hell grüngelbe Nadeln oder Prismen (aus Alkohol) vom Schmp. 156°. Siedet fast unzersetzt oberhalb 360°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr leicht in Eisessig und Chloroform, schwer in Ligroin, leichter in Aether.

Pyrimidin,



1,3-Diazin.

Man trägt nach Gabriel[2]) 5 g Trichlorpyrimidin (s. dort) in ein Gemisch von 35 g Zinkstaub und 500 ccm heissem Wasser ein und

[1]) Es ist wesentlich für die Ausbeute, dass frisch ausgefälltes Kupfer verwendet wird. Nicht notwendig ist es, die Kupferpaste zur Entfernung mitgerissenen Zinkstaubes mit Salzsäure zu behandeln.

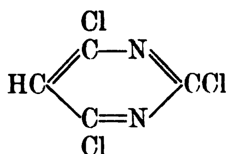
[2]) Ber. 33 (1900) 3667.

kocht am Rückflusskühler so lange, als noch Oeltröpfchen zurückfliessen (etwa 1 Stunde). Dann destilliert man ab und sammelt das Destillat so lange, als es auf Zusatz von Sublimatlösung feine weisse Kriställchen abscheidet. Die gesamte Fällung der Quecksilberdoppelverbindung (ca. 2,5 g) wird abgesaugt und dann mit 5 ccm einer konzentrierten Natriumsulfidlösung destilliert. Sind etwa 1,5 ccm Destillat übergegangen, so fügt man zu diesem unter Kühlung festes Aetzkali, worauf sich an der Oberfläche ein Oel sammelt, welches beim Einstellen des Gefässes in Eiswasser zu einer faserigen, niedrig schmelzenden Kristallmasse erstarrt. Man schüttelt mit Aether aus, trocknet und verdampft den Aether.

Ausbeute ca. 25% der Theorie.

Eigenschaften: Langfaserige Kristallmasse von durchdringend narkotischem Geruch. Schmp. 20—22°. Sdp. 123,5—124° (korr.) unter 762 mm Druck. Mischbar mit Wasser.

2,4,6-Trichlorpyrimidin,



Nach Gabriel[1]) erhitzt man 25 g Barbitursäure (s. dort) mit 75 ccm Phosphoroxychlorid im geschlossenen Rohr im Schüttelbade etwa 1 Stunde auf 130—140°. Es entsteht eine trübe Lösung (die Trübung rührt ev. von einer Verunreinigung der Barbitursäure her). Nunmehr wird der erkaltete Röhreninhalt auf 500 g zerstossenes Eis gegossen, welches sich in einem mit Aussenkühlung versehenen starkwandigem Kolben befindet. Beim Durchschütteln geht das Chlorid allmählich in Lösung; dann scheiden sich gelbliche Flocken und ein schweres Oel ab, welches allmählich zu kristallinischen gelben Brocken erstarrt. Nach Zusatz von etwa 1000 g Eiswasser wird das Ganze mit Aether ausgeschüttelt, wobei die Brocken in Lösung gehen, während ein gelblicher Schlamm unter der Aetherschicht schwimmt. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten auf dem Wasserbade ein schweres Oel, aus dem eine geringe Menge gelber Kriställchen sich ausscheidet. Das Ganze wird mit Chlorkalzium getrocknet und dann destilliert. Hiebei geht das Hauptprodukt unter Hinterlassung eines geringen bräunlichen Rückstandes als farbloses, schwarzes Oel bei 213° (unter 755 mm

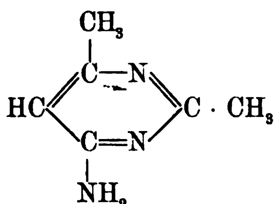
[1]) Ber. 33 (1900) 3666.

Druck) über, welches in Eiswasser zu einer harten Kristallmasse vom Schmp. 21° erstarrt.

Ausbeute 25 g (66 % der Theorie).

Eigenschaften: Farblose, harte Kristalle vom Schmp. 21°. Sdp. 213° (unter 755 mm Druck). Nicht merklich löslich in Wasser, leicht löslich in den üblichen organischen Solventien. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Der Dampf der Substanz greift die Augen heftig an.

Kyanmethin,



2, 6-Dimethyl-4-Aminopyrimidin.

Die Darstellung von Kyanmethin geschieht nach E. v. Meyer[1]) durch Behandeln von Azetonitril mit Natrium.

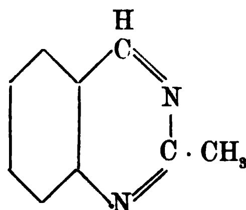
In eine mit Rückflusskühler verbundene und mit trockener Kohlensäure gefüllte Retorte bringt man blankes Natrium (1 Teil) in ziemlich grossen Stücken. Das obere Ende des Kühlers ist luftdicht mit einer abwärts gebogenen Glasröhre verbunden, welche in Quecksilber etwa 10 cm tief eintaucht. Durch einen Hahntrichter lässt man absolut trockenes Azetonitril (6 Teile) zu dem Natrium fliessen, und zwar zuerst etwa nur $^1/_3$ der Gesamtmenge. Es beginnt nach kurzem Stehen eine von Gasentwicklung begleitete lebhafte Reaktion. Steigt mit dem Aufhören der Gasentwicklung das Quecksilber zurück, so lässt man eine neue Portion Azetonitril zufliessen und verfährt ebenso mit dem Rest. Zuletzt erwärmt man die Retorte im Oelbade bis zum Verschwinden des Natriums. Man destilliert dann den geringen vorhandenen Ueberschuss von Azetonitril ab, löst das Produkt in Wasser, scheidet durch Eindampfen das Kyanmethin ab und kristallisiert aus Alkohol um.

Ausbeute ca. 60% des Azetonitrils.

Eigenschaften: Monokline Kristalle vom Schmp. 180—181°. Sublimiert in Nadeln. 1 Teil löst sich bei 18° in 0,64 Teilen Wasser und in 5,25 Teilen Alkohol.

[1]) J. prakt. Chem. (2) **27** (1883) 153.

2-Methylchinazolin,



Phen-β-methyl-miazin.

Nach Bischler und Lang[1]) werden 10 g Azetyl-o-amidobenzaldehyd (aus Wasser umkristallisiert) mit 40 ccm starkem alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr 2 Stunden auf 100° erhitzt. Die farblose Lösung färbt sich dabei schwach gelb. Von überschüssigem Ammoniak und von Alkohol durch Erwärmen befreit, hinterbleibt ein gelbes Oel, das mit Wasserdampf überdestilliert wird. Aus dem gelblichtgrün gefärbten wässerigen Destillat wird mit Aether ein gelbes Oel von bitterem Geschmack und sehr anhaftendem Mäusegeruch isoliert. Dasselbe wird destilliert und erstarrt dann zu einer gelben Kristallmasse.

Die Darstellung des Azetylamidobenzaldehyds geschieht durch entsprechende Reduktion von o-Nitrobenzaldehyd (s. dort) und Azetylierung der Amidoverbindung. Nach Bamberger und Demuth[2]) werden 8 g ganz reiner o-Nitrobenzaldehyd in einer auf etwa 90° erhitzten Lösung von 140 g Eisenvitriol in 120 ccm Wasser, die mit 3 ccm $^1/_5$n.-Salzsäure versetzt ist, suspendiert und unter Schütteln mit 25 ccm konzentriertem Ammoniak versetzt. Der mit Stopfen und Luftkühlrohr versehene Kolben wird so lange in Wasser von 90° umgeschwenkt (wenige Minuten), bis sein Inhalt gelb ist. Nach Zusatz weiterer 10 ccm Ammoniak wird wiederum geschüttelt bis zum Umschlag von Gelb nach Grün. Diese Operation wird mit weiteren 10 ccm ein drittes Mal wiederholt (Gesamtverbrauch also 55 ccm Ammoniak) und dann noch so viel Ammoniak zugefügt, dass die nach Wegnahme des Korkes entweichenden Dämpfe Lackmuspapier deutlich bläuen.

Sofort nach Beendigung der Reduktion wird der Amidobenzaldehyd mit Dampf abdestilliert, welcher ihn in Gestalt ganz schwach grüngelber (fast weisser) perlmutterglänzender Blättchen (Schmp. 39 bis 40°) mit sich nimmt. Sobald das Destillat klar ist, wechselt man die Vorlage. Fraktion I, auf 0° abgekühlt, liefert beim Filtrieren 3,45 g; Fraktion II wird zusammen mit dem Filtrat von I mit Kochsalz

---

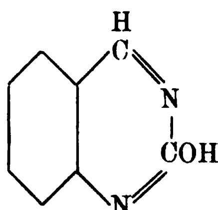
[1]) Ber. **28** (1895) 280.
[2]) Ber. **34** (1901) 1330.

gesättigt und für sich abdestilliert. Sie ergibt weitere 1,2 g Aldehyd. Aus der Mutterlauge lässt sich noch ein kleiner Anteil (0,12 g) extrahieren. Ausbeute ca. 75% der Theorie.

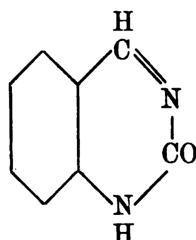
Die Azetylierung geschieht nach Camps[1]) dadurch, dass man molekulare Mengen Amidobenzaldehyd und Essigsäureanhydrid, verdünnt mit Aether, 24 Stunden stehen lässt. Das Reaktionsprodukt wird aus Wasser umkristallisiert. Ausbeute quantitativ. Schmp. 70—71 °.

Eigenschaften: Strahlige, gelbe Kristallmasse, zieht an der Luft Feuchtigkeit an. Schmp. 35,5 ° (nach Gabriel 41—42 °). Sdp. 237 bis 239 ° bei 722 mm Druck. Leicht löslich in Alkohol und Aether, Benzol und verd. Säuren, schwerer in Wasser.

2-Chinazolon,



bzw.



2-Oxychinazolin.

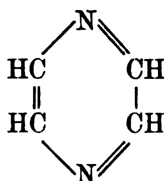
Man erhitzt nach Gabriel und Stelzer[2]) je 1 g o-Amidobenzaldehyd (s. dort) mit 4 g Harnstoff in einem Reagenzglas auf 150 bis 155 °. Der Aldehyd schwimmt zunächst auf dem geschmolzenen Harnstoff, verwandelt sich aber beim Durchrühren der Masse in einigen Minuten in einen gelblichen, bröcklichen Brei, indem reichlich Ammoniak und Wasserdampf entweichen. Nach 10 Minuten wird die Schmelze abgekühlt, mit Wasser versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Man wäscht die gelben ungelösten Brocken mit Wasser und kocht mit Alkohol aus, wobei der gelbe Farbstoff sich löst, während das Chinazolon als schneeweisses Pulver zurückbleibt.

Ausbeute 1,2—1,3 Teile aus 1 Teil o-Amidobenzaldehyd.

Eigenschaften: Schneeweisses, mikrokristallinisches Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Gibt mit Salzsäure ein zitronengelbes Chlorhydrat.

[1]) Arch. Parm. **237** (1899) 682.
[2]) Ber. **29** (1896) 1313; Ber. **28** (1895) 1037.

Pyrazin,



1,4-Diazin.

Nach L. Wolff[1]) verfährt man zur Darstellung von Pyrazin folgendermassen:

In eine warme konzentrierte Lösung von 3 Teilen Quecksilberchlorid wird 1 Teil Amidoazetal und dann etwas mehr konzentrierte Salzsäure eingetragen, als zur Lösung der ausgeschiedenen Quecksilberchloriddoppelverbindung erforderlich ist. Man lässt die Flüssigkeit etwa 10 Minuten kochen, filtriert vom ausgeschiedenen Quecksilberchlorür ab und treibt nach Zusatz von kalzinierter Soda die flüchtigen Verbindungen mit Wasserdämpfen über. Zur Trennung des Pyrazins von Alkohol, Ammoniak usw. wird das Destillat mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt, wieder abdestilliert und schliesslich das Pyrazin im Destillat mit Quecksilberchloridlösung gefällt. Diese Doppelverbindung liefert bei der Destillation mit einer sehr konzentrierten Pottaschelösung eine völlig neutrale Flüssigkeit, aus der festes kohlensaures Kalium das Pyrazin in Form eines leicht beweglichen Oeles abscheidet, das nach kurzer Zeit zu langen weissen Nadeln erstarrt.

Ausbeute 18—22% der Theorie.

Das zur Ausführung des Verfahrens nötige Amidoazetal stellt man nach Marckwald und Ellinger[2]) so dar, dass man 1 Teil Chlorazetat (s. dort) mit 20 Teilen gesättigtem alkoholischem Ammoniak 10 Stunden lang auf 125—130° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird vom ausgeschiedenen Salmiak abfiltriert und aus dem Filtrat das überschüssige alkoholische Ammoniak abdestilliert. Den Rückstand versetzt man mit Wasser und schüttelt zur Entfernung der höheren Basen mit Aether mehrmals aus. Darauf wird durch Pottasche das Amidoazetal aus der wässerigen Lösung abgeschieden und nach dem Trocknen fraktioniert (Sdp. 163°). Man erhält so bis zu 50% der Theorie an reiner primärer Base.

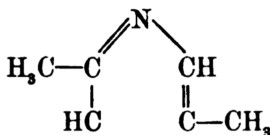
Eigenschaften: Pyrazin bildet grosse Prismen (aus Wasser) und Tafeln (aus Aether) vom Schmp. 52—53°. Sdp. 118° (Thermometer i. D.) bei 768 mm Druck. Mischbar mit Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether usw.

---

[1]) Ber. **26** (1893) 1832.

[2]) Ber. **25** (1892) 2355.

2,5-Dimethylpyrazin,



Ketin.

Nach Gabriel und Pinkus[1]) werden 8,7 g Isonitrosoazeton (s. unten) in eine Lösung von 45 g kristallisiertem Zinnchlorür in 65 ccm rauchender Salzsäure allmählich in kleinen Portionen unter Umschütteln eingetragen, wobei man mit kaltem Wasser von aussen kühlt. Die klare Flüssigkeit wird dann mit 100 ccm Wasser verdünnt und unter Kühlung allmählich mit 240 ccm 33proz. Kalilauge versetzt. Alsdann wird eine Lösung von 30 g Quecksilberchlorid eingegossen, wobei sich Quecksilber abscheidet. Nun leitet man Wasserdampf hindurch und fängt etwa 100 ccm Destillat auf.

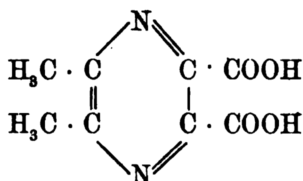
Letzteres enthält neben geringen Mengen Ammoniak, welche man mit Salzsäure neutralisiert, reichlich Dimethylpyrazin, das man mit Sublimatlösung als Doppelverbindung $C_6H_8N_2 \cdot 2HgCl_2$ fällt. Ausbeute 20 g (60% der Theorie). Aus dem Quecksilbersalz scheidet man durch Destillation mit Kalilauge das Dimethylpyrazin ab. Man trocknet es mit festem Kali und destilliert es.

Das für den Versuch notwendige Isonitrosoazeton wird gewonnen, indem man nach Ceresole[2]) 4,5 Teile Azetessigester in einer Lösung von 2,1 Teil Aetzkali n 80 Teilen Wasser löst, 2,5 Teile Natriumnitrit, in 10 Teilen Wasser gelöst, hinzufügt und die Flüssigkeit 24 Stunden stehen lässt. Dann säuert man unter Kühlung an, wobei reichliche Kohlensäureentwicklung auftritt, äthert aus und verdampft den Aether. Es hinterbleibt Nitrosoazeton, welches alsbald kristallisiert und von etwas beigemengtem Oel leicht durch Abpressen befreit wird. (Schmp. 65°.)

Eigenschaften: 2,5-Dimethylpyrazin erstarrt beim Kühlen in Eiswasser zu Rhomboedern oder glänzenden Tafeln vom Schmp. 15°. Sdp. 155° (korr.). Mischbar mit Wasser, Alkohol und Aether.

[1]) Ber. **26** (1893) 2206.
[2]) Ber. **15** (1882) 1326.

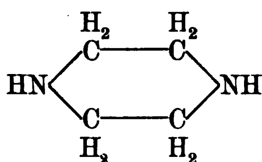
2,3-Dimethylpyrazin-5,6-dikarbonsäure,



Man erhitzt nach Gabriel und Sonn[1]) 5 g 2,3-Dimethylchinoxalin (s. dort) in 500 ccm heissem Wasser mit 35 ccm n-Kalilauge und 30 g Kaliumpermangant (in $1^1/_2$ Liter Wasser) auf dem Wasserbade. Nach etwa 1 Stunde filtriert man die Lösung vom Manganschlamm ab, dampft sie auf ein kleineres Volumen ein, säuert sie mit Essigsäure an, erwärmt und fügt dann Silbernitratlösung hinzu. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit heissem Wasser ausgewaschen, dann mit heissem Wasser aufgeschlämmt, durch Schwefelwasserstoff oder Salzsäure entsilbert und das Filtrat im Vakuum zur Trockene gedampft. Den braunen Rückstand löst man in Wasser, entfärbt die Lösung durch Tierkohle und dampft sie wiederum im Vakuum ein. Aus wenig heissem Wasser schiesst die Dimethylpyrazindikarbonsäure in prismatischen Kristallen an.

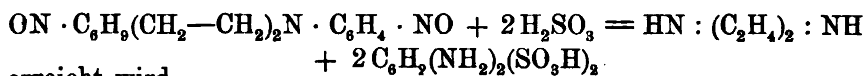
Eigenschaften: Glänzende rhombische Prismen, die 2 Mol. Kristallwasser enthalten und bei 100° wasserfrei werden. Wasserfrei schmilzt die Säure bei 200° unter Aufschäumen zu einer klaren Flüssigkeit. Leicht löslich in Wasser; die Lösung färbt sich mit Eisenvitriol bordeauxrot.

Piperazin,



Diäthylendiamin.

Zur Darstellung von Piperazin behandelt man nach einer Patentvorschrift[2]) der Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Comp., Elberfeld, Dinitrosodiphenylpiperin (s. dort) mit schwefliger Säure, wodurch eine glatte Spaltung in Piperazin und Amidophenoldisulfosäure nach dem Schema:



$$ON \cdot C_6H_8(CH_2{-}CH_2)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NO + 2\,H_2SO_3 = HN : (C_2H_4)_2 : NH + 2\,C_6H_?(NH_2)_2(SO_3H)_2$$

erreicht wird.

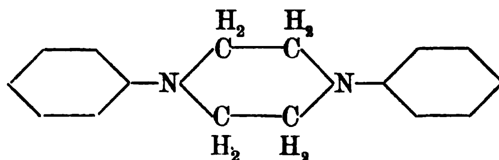
[1]) Ber. **40** (1907) 4854.

[2]) D. R.-P. 74628, Friedländer III, 957.

In ein Gemisch von 10 Teilen Dinitrosodiphenylpiperazin und 300 Teilen Wasser wird ein lebhafter Strom von schwefliger Säure bis zur Lösung eingeleitet und die Flüssigkeit alsdann mit 22,6 Teilen Salzsäure von 23° Bé. auf die Hälfte ihres Volumens eingekocht. Beim Erkalten scheidet sich ein Teil der Amidophenoldisulfosäure aus. Man macht nun die Lösung mit 70 Teilen Natronlauge von 32% alkalisch und destilliert mit überhitztem Wasserdampf, bis das Destillat mit Pikrinsäure keine Fällung mehr gibt. Das Destillat wird nun salzsauer gemacht und eingedampft, wobei das Piperazinchlorhydrat als Rückstand hinterbleibt. Zur Gewinnung der freien Base wird das Chlorhydrat mit Aetznatron destilliert.

Eigenschaften: Grosse rhombische Blätter (aus heissem Alkohol). Schmp. 104°; Sdp. 145—146°. Zerfliesslich; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

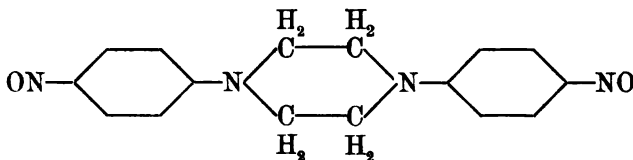
N-Diphenylpiperazin,



Man erhitzt nach Bischoff[1]) Anilin (2 Mol.) mit Aethylenbromid (2 Mol.) und geglühtem Natriumkarbonat (2 Mol.) unter beständigem Umrühren am Rückflusskühler im Oelbade auf 120—160°, wobei die Reaktion ziemlich rasch verläuft. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser ausgekocht und der Rückstand aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol umkristallisiert.

Eigenschaften: Nadeln vom Schmp. 163,5°. Siedet unter Zersetzung bei 300°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

Dinitrosodiphenyl-piperazin,



Dinitroso-diäthylendiphenyldiamin.

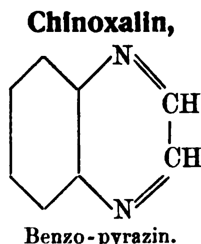
Man löst nach Morley[2]) je 1 g Diphenylpiperazin in 20 g Salzsäure und 700 g Wasser, setzt eine Lösung von 1 g Natriumnitrit hinzu,

[1]) Ber. **22** (1889) 1778.
[2]) Ber. **12** (1879) 1795.

filtriert nach $^1/_2$ Stunde von etwas abgeschiedenem Harz ab und versetzt das Filtrat mit Ammoniumkarbonat. Der entstandene grünlichgelbe Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man löst das Rohprodukt in einer gerade hinreichenden Menge Azeton, fügt die zweifache Menge Alkohol hinzu und dampft bis auf ein Drittel des Volumens ein.

Eigenschaften: Schwarze Nadeln. Wird durch siedende wässerige Natronlauge nicht verändert.

Chinoxalin,



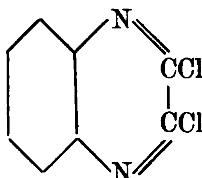
Benzo-pyrazin.

Zur Darstellung von Chinoxalin trägt man nach Hinsberg[1]) feingepulverte Bisulfitverbindung von Glyoxal in geringem Ueberschuss in eine auf 50—60° erwärmte wässerige Lösung von o-Phenylendiamin und schüttelt, bis alles in Lösung gegangen ist. Die Chinoxalinbildung ist dann innerhalb weniger Minuten vollendet. Der Ueberschuss an Bisulfitverbindung des Glyoxals wird angewendet, um eine sicher vollständige Ueberführung des o-Diamins zu bewirken, da sich unverändertes Phenylendiamin und Glyoxalin nur schwer trennen lassen.

Zur Isolierung der Base übersättigt man die Lösung mit Kalilauge, hebt das sich ausscheidende Chinoxalin ab, trocknet über festem Kaliumhydroxyd und destilliert.

Eigenschaften: Weisse Kristalle vom Schmp. 27°; Sdp. 229° (unkorr.). Riecht in der Kälte chinolinähnlich. Löslich in jedem Verhältnis in Alkohol, Aether, Benzol und kaltem Wasser; wird aus der kalten wässerigen Lösung beim Erwärmen oder durch Zusatz von Alkali abgeschieden.

2,3-Dichlorchinoxalin,



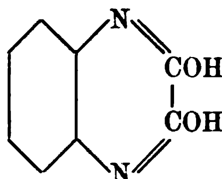
Dichlorchinoxalin erhält man durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dioxychinoxalin (s. dort). Man erhitzt nach Hins-

[1]) Ann. **237** (1887) 334.

berg und Pollak[1]) die Dioxyverbindung mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid in einem Oelbade auf 160° und behandelt nach dem Verjagen des Phosphoroxychlorides das Reaktionsprodukt mit Wasser, worin das Dichlorchinoxalin unlöslich ist. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wird die Verbindung gereinigt.

Eigenschaften: Farblose Kristalle vom Schmp. 150°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser.

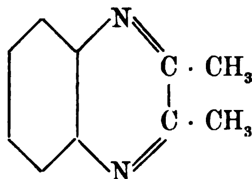
2,3-Dioxychinoxalin,



Man schmilzt nach Hinsberg und Pollak[2]) o-Phenylendiamin mit überschüssiger Oxalsäure bei 160° zusammen und kristallisiert das Reaktionsprodukt mit Wasser um.

Eigenschaften: Lange farblose Nadeln (aus Wasser), welche 1 Mol. Kristallwasser enthalten, das beim Stehen über Schwefelsäure entweicht. Schmilzt noch nicht bei 290°. Nicht sehr schwer löslich in Wasser.

2,3-Dimethylchinoxalin,



Aequimolekulare Mengen von freiem o-Phenylendiamin und Diazetyl kondensieren sich nach Gabriel und Sonn[3]) leicht zu Dimethylchinoxalin. Von etwa beigemengtem überschüssigem Diamin lässt sich das Dimethylchinoxalin durch Destillation mit Wasserdampf befreien; das Dimethylchinoxalin ist mit den Dämpfen flüchtig, das Diamin nicht.

Für die Darstellung der Base ist es nicht nötig, erst das Diazetyl aus Diazetylmonoxim zu bereiten, sondern man kann folgendermassen verfahren:

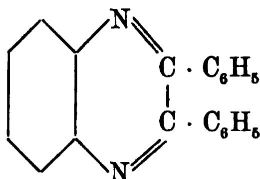
Essigsaures o-Phenylendiamin wird mit Diazetylmonoxim (s. unter

[1]) Ber. **29** (1896) 784.
[2]) Ber. **29** (1896) 784; Ann. **237** (1899) 347.
[3]) Ber. **40** (1907) 4852.

Diazetyl) in wässeriger Lösung erwärmt. Die Flüssigkeit gesteht nach kurzer Zeit zu einem dicken Kristallbrei. Zur Beendigung der Reaktion stellt man das Gemisch noch einige Zeit auf das Wasserbad und unterwirft es dann der Wasserdampfdestillation. Dabei geht die Hauptmenge des Dimethylchinoxalins aus der sauren Lösung, der Rest nach Zusatz von Alkali über. Beim Abkühlen des Destillats scheidet sich die Base in feinen glänzenden Nädelchen aus; durch Zusatz von Alkali wird die Abscheidung vollständig.

Eigenschaften: Farblose wasserhaltige Nadeln, die an der Luft sehr rasch verwittern. Bei raschem Erhitzen schmilzt die wasserhaltige Substanz bei ca. 85°, wird dann wieder fest, fängt von 104° an zu sintern und ist bei 106° zu einer klaren Flüssigkeit geschmolzen. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und in Säuren. Schmilzt unter heissem Wasser und kristallisiert daraus beim Erkalten. Es besitzt einen eigentümlichen Geruch.

2,3-Diphenylchinoxalin,



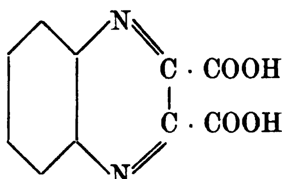
Diphenylchinoxalin entsteht nach Hinsberg und König[1]) in quantitativer Ausbeute beim Erhitzen molekularer Mengen von o-Phenylendiamin und Benzil.

An Stelle des freien o-Phenylendiamins lässt sich auch dessen Chlorhydrat verwenden, wenn man nach Tr. Wolff[2]) folgendermassen verfährt: Man erhitzt ein inniges Gemisch molekularer Mengen von gut gepulvertem o-Phenylendiaminchlorhydrat und Benzil im Oelbade, bis ein in die Reaktionsmasse eintauchendes Thermometer 105 bis 110° zeigt. Es entwickelt sich dann ein gleichmässiger Strom von Chlorwasserstoff. Wird die Salzsäureentwicklung schwach, so erhöht man die Temperatur allmählich bis zum Schmelzpunkt des Reaktionsproduktes (125—126°). Nach Beendigung der Reaktion lässt man erkalten und kristallisiert die Schmelze wiederholt aus siedendem Alkohol um. Ausbeute ca. 73% der Theorie.

Eigenschaften: Weisse Nadeln vom Schmp. 125—126°. Leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol, mässig löslich in Alkohol, kaum löslich in Wasser.

[1]) Ber. **27** (1894) 2181.
[2]) J. prakt. Chem. (2) **57** (1898) 546.

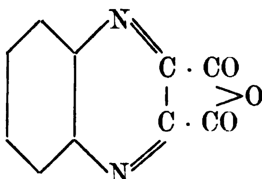
2,3-Chinoxalindikarbonsäure,



Das Natriumsalz der Chinoxalindikarbonsäure entsteht nach Hinsberg und König[1]) beim Eintragen der berechneten Menge von dioxyweinsaurem Natrium in eine konzentrierte, auf ca. 60—80° erwärmte Lösung von o-Phenylendiamin. Man setzt die Dikarbonsäure durch Salzsäure in Freiheit und kristallisiert sie aus heissem Wasser um.

Eigenschaften: Farblose Prismen, welche 2 Mol. Kristallwasser enthalten und bei ca. 190° unter Kohlensäureabgabe schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser und in Benzol, ziemlich leicht in heissem Wasser und Alkohol. Das Kristallwasser entweicht bei 110°.

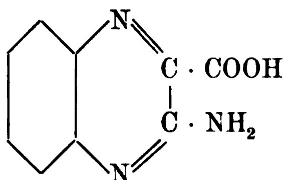
2,3-Chinoxalindikarbonsäureanhydrid,



Man erhitzt nach Philips[2]) Chinoxalindikarbonsäure einige Zeit mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid auf 130°. Die Dikarbonsäure verwandelt sich dabei in einen Brei hellbrauner Nädelchen, die aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert werden können.

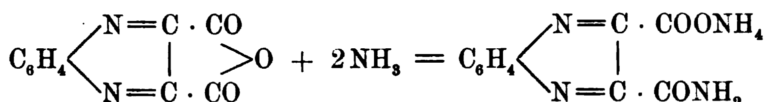
Eigenschaften: Lange, glänzende, hellbraune Nadeln, die bei 251° unter Zersetzung schmelzen. In den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

2-Aminochinoxalin-3-karbonsäure,



Man führt nach Philips[3]) das 2,3-Chinoxalindikarbonsäureanhydrid (s. dort) mit Ammoniak nach der Reaktion

[1]) Ber. **27** (1894) 2185.
[2]) Ber. **28** (1895) 1656.
[3]) Ber. **28** (1895) 1655.



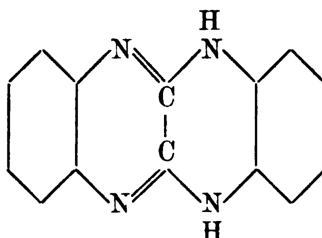
über in das Ammoniumsalz der entsprechenden Amidsäure und unterwirft die so gebildete Amidsäure der Hofmannschen Reaktion.

Man suspendiert das feingepulverte Anhydrid in Benzol und leitet längere Zeit trockenes Ammoniakgas ein, wobei sich das Anhydrid in eine weisse, flockige Masse verwandelt. Dieselbe wird auf Ton getrocknet und aus warmem Wasser umkristallisiert (Schmp. 225°). Man löst das Salz in Sodalösung und fällt durch Säure die freie Amidsäure. (Weisse Nadeln vom Schmp. 183°.)

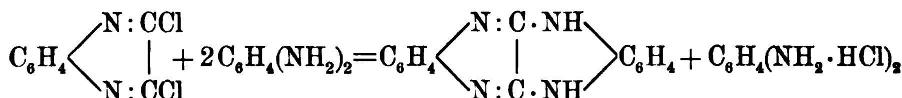
Man löst die freie Amidsäure in sehr verdünnter Natronlauge, fügt einen Ueberschuss von Natriumhypobromitlösung hinzu und erhitzt eine halbe Stunde auf dem Wasserbade. Dabei schlägt die anfangs gelbe Farbe der Lösung in Braun um. Leitet man nun in die erkaltete Lösung Schwefeldioxydgas ein bis zum bleibenden Geruch, so fällt die Chinoxalinaminokarbonsäure in gelben Nädelchen aus. Zur Reinigung wird die Substanz in Sodalösung warm aufgenommen und durch Essigsäure wieder gefällt.

Eigenschaften: Hellgelbe Nädelchen, welche bei 210° unter Zersetzung schmelzen. Sehr schwer löslich in kaltem und heissem Wasser.

Fluoflavin,



Erwärmt man nach Hinsberg und Pollak[1]) 1 Mol. Dichlorchinoxalin mit 2 Mol. o-Phenylendiamin, am besten unter Zusatz von etwas trockenem Kochsalz, welches als Verdünnungsmittel dient, im Oelbade auf 120—130°, so tritt die durch folgende Gleichung ausgedrückte Reaktion ein:

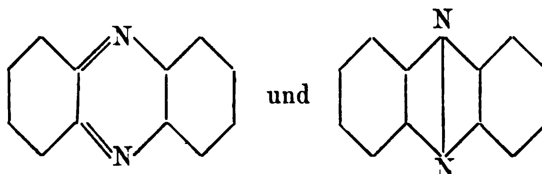


[1]) Ber. **29** (1896) 784.

Das Produkt wird zunächst mit heissem Wasser ausgekocht, dann, um kleine Mengen von Fluorindin zu entfernen, mit Alkohol und Eisessig gewaschen und schliesslich aus heissem Eisessig umkristallisiert. Man erhält so stark gelb gefärbte Nadeln.

Eigenschaften: Intensiv gelbe Nadeln, welche über 360° schmelzen. Sehr schwer löslich in gewönlichen Lösungsmitteln, ziemlich löslich nur in heissem Eisessig. Die Lösung in Eisessig ist intensiv gelb und zeigt starke gelbgrüne Fluoreszenz.

Phenazin,



Zur Darstellung von Phenazin verfährt man nach Kehrmann und Havas [1]) folgendermassen:

Je 10 g o-Aminodiphenylamin (s. dort), 16—17 g o-Nitrodiphenylamin und 15 g entwässertes Natriumazetat werden innig gemischt und in einem etwa 100—150 ccm fassenden Destillationskolben vorsichtig erhitzt. Mit Vorsicht benutzt man hiezu ein Metallbad. Die Masse schmilzt, bläht sich auf, und bei ungefähr 250° tritt eine heftige Reaktion unter stürmischer Entwicklung von Wasserdampf ein, wobei die Temperatur von selbst bis auf 300° steigt. Man reguliert währenddessen die Wärmezufuhr derart, dass das Gemisch im Sieden bleibt, ohne überzudestillieren. Die Beendigung der Reaktion erkennt man daran, dass die rotbraunen Dämpfe des Nitrokörpers verschwinden und die sich an der Kolbenwand kondensierenden Tropfen die rein gelbe Farbe des Phenazins zeigen. Man erhitzt nun stärker und destilliert das gebildete Phenazin rasch über. wobei man die ersten Anteile, die noch etwas unverändertes Nitrodiphenylamin enthalten. gesondert auffängt. Das in langen, gelben Nadeln erstarrte Hauptdestillat verreibt man mit wenig Alkohol und saugt ab, wodurch man direkt ein recht reines Präparat vom Schmp. 171° erhält. Man kann es noch aus heissem Alkohol umkristallisieren. Den Trockenrückstand des Waschalkohols kann man mit dem Destillationsvorlauf vereinigen und bei der nächsten Neudarstellung mit verarbeiten. Der Kolbenrückstand enthält noch etwas Phenazin, welches man durch Auskochen mit Ligroin gewinnen kann.

Anstatt das Rohphenazin direkt zu destillieren, kann man es auch durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf isolieren. Die Ausbeute ist dann noch etwas besser. die Operation dauert aber wesentlich länger.

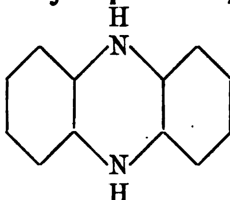
[1]) Ber. **46** (1913) 342.

Man erhält durchschnittlich 60—70% der Theorie, bezogen auf das angewandte Aminodiphenylamin unter der Voraussetzung, dass die Reaktion entsprechend folgender Gleichung verläuft: 2 Nitrodiphenylamin + 1 Aminodiphenylamin = Phenazin + $4H_2O$.

Welche Rolle das unumgänglich notwendige Natriumazetat bei der Reaktion spielt, ist nicht aufgeklärt.

Eigenschaften: Hellgelbe Nadeln vom Schmp. 171°. Sublimiert unzersetzt. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in 50 Teilen kaltem Alkohol, leicht in heissem, etwas schwerer in Aether und Benzol, sehr wenig in Wasser.

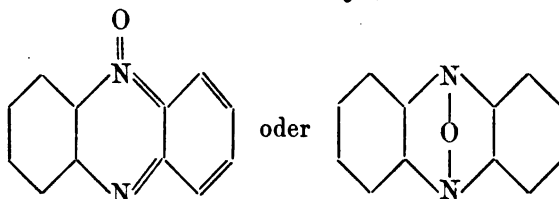
Dihydrophenazin,



Zur Darstellung von Dihydrophenazin wird nach Claus[1]) eine Lösung von 1 Teil Phenazin in 60 Teilen Alkohol mit Ammoniak gesättigt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die erste klare gelbe Lösung färbt sich bald mehr und mehr dunkelgelb, braun oder braungrün, und scheidet dann plötzlich eine Anzahl zierlicher, rhombischer Blättchen ab, die sich schnell zu Boden setzen. Die überstehende klare Flüssigkeit besitzt dann die bekannte dunkelgelbe Farbe von Schwefelammonium. Schnell abfiltriert, mit alkoholischem Ammoniak gewaschen, abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet zeigt das Präparat in reinem Zustand eine weisse oder schwach lichtgelbe Farbe, nimmt aber gewöhnlich einen Stich ins Blaue an. Ausbeute ca. 75%.

Eigenschaften: Rhombische Blättchen; zersetzt sich bei 212°. Fast unlöslich in Wasser und Benzol; sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. Geht bei längerem Kochen mit Alkohol an der Luft in Phenazin über.

Phenazinoxyd,



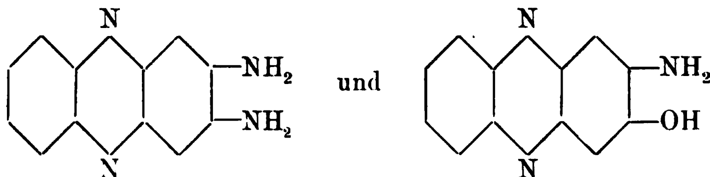
Zur Darstellung von Phenazinoxyd verfährt man nach Wohl und Aue[2]) folgendermassen:

[1]) Ann. **168** (1873) 8.
[2]) Ber. **34** (1901) 2446.

10 g Anilin und 10 g Nitrobenzol werden mit 40 g fein gepulvertem, ganz trockenem Aetznatron gemischt und in einem weiten Reagenzglas im Oelbade auf 110—120° erwärmt, bis das Gemenge beginnt, sich unter Dunkelfärbung zu verflüssigen. Die Temperatur des Oelbades wird dann zwischen 120 und 125° gehalten, bis die Schmelze wieder dickflüssig geworden ist. Nach dem Erkalten wird in 1/2 Liter Wasser gelöst und vom Rückstand abgesaugt. Der etwas ausgewaschene Rückstand, der neben Phenazinoxyd und schwarzen Zersetzungsprodukten hauptsächlich Azobenzol enthält, wird mit ca. 20proz. Salzsäure wiederholt ausgezogen, bis diese nichts mehr aufnimmt. Dann wird die salzsaure Lösung verdünnt, mit Ammoniak neutralisiert und die Base abgesaugt (ca. 2,7 g Rohprodukt). Zur Reinigung kristallisiert man wiederholt aus Alkohol um.

Eigenschaften: Feine gelbe bis rote Nadeln, die bei 226,5° (korr.) schmelzen und im Vakuum bei 240—250° (Badtemperatur) ziemlich unzersetzt sublimieren.

2,3-Diamidophenazin und 2,3-Oxyamidophenazin,



Diamidophenazin und Oxyamidophenazin entstehen nebeneinander bei der Oxydation von o-Phenylendiamin in salzsaurer Lösung mittels Ferrichlorid. Die Oxydation und die Trennung der Reaktionsprodukte wird nach Ullmann und Mauthner[1]) in folgender Weise ausgeführt:

3,6 g salzsaures o-Phenylendiamin werden in 100—120 ccm Wasser gelöst; zu dieser Lösung fügt man langsam in kleinen Portionen 40 ccm einer 40proz. Ferrichloridlösung unter kräftigem Schütteln und Abkühlen mit Wasser. Die Lösung färbt sich braunrot, erwärmt sich schwach, und alsbald beginnt die Ausscheidung dunkelbrauner Kristallnadeln, wobei die überstehende Flüssigkeit fast farblos wird. Man gibt nun in derselben Weise den Rest der Eisenchloridlösung hinzu, saugt nach 3—4stündigem Stehen die dunkelbraunen Kristallnadeln ab, und wäscht mit wenig verdünnter Salzsäure nach und trocknet auf dem Wasserbade. Die Kristalle werden nun in 150 ccm Wasser gelöst und siedendheiss mit verdünnter Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt, wobei die braunrote Lösung sich unter Ausscheidung

[1]) Ber. 35 (1902) 4303.

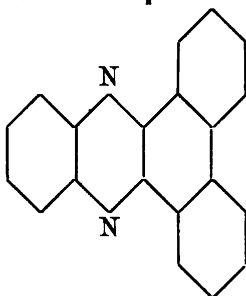
eines gelben, kristallinischen Niederschlages orangerot färbt. Das ausgeschiedene Diamidophenazin wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die rotgelbe alkalische Lösung wird in der Siedehitze mit Eisessig angesäuert, wobei sich das Oxyaminophenazin in orangefarbenen Kriställchen ausscheidet und die Lösung sich vollständig entfärbt.

Unter den obigen Arbeitsbedingungen entstehen die Diaminoverbindung und die Oxyaminoverbindung im Mengenverhältnis ca. 3 : 1. Will man hauptsächlich die Diaminoverbindung als Reaktionsprodukt erhalten, so ist die Gegenwart von Salzsäure zu vermeiden. Man oxydiert dann z. B. 5 g o-Diamin, gelöst in 125 ccm Wasser, mit einer wässerigen Lösung von 70 g Eisenammoniakalaun bei Gegenwart von 12,5 g Natriumazetat. Legt man auf die Ausbeute an Oxyaminoverbindung besonderen Wert, so empfiehlt sich ein Zusatz von Salzsäure bei der Oxydation. Man oxydiert dann z. B. 5 g o-Phenylendiamin, gelöst in 75 ccm Wasser und 50 ccm einer 18proz. Salzsäure mit Ferrichlorid.

Eigenschaften: 2,3-Diaminophenazin kristallisiert in braungelben Nadeln. Löslich in Alkohol und Benzol mit grüngelber Fluoreszenz.

2,3-Oxyaminophenazin bildet dunkelgelbe Kristalle (aus Alkohol). Unlöslich in Aether und Benzol (selbst in der Siedehitze), schwer löslich mit orangegelber Farbe und grüner Fluoreszenz in heissem Alkohol. Löslich in Eisessig mit orangeroter Farbe.

Phenanthro-phenazin,



Phenanthrazin, Diphenylenchinoxalin.

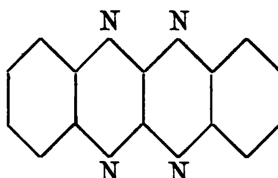
Man erhält Phenanthrazin nach Hinsberg[1]) beim Zusammenbringen einer alkoholischen Lösung von o-Phenylendiamin mit einer schwach erwärmten Lösung von Phenanthrenchinon in Eisessig; es scheidet sich dabei sofort als voluminöser Niederschlag in feinen Nadeln aus.

Eigenschaften: Feine hellgelbe Nadeln vom Schmp. 217°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Benzol, Chloro-

[1]) Ann. **237** (1887) 340.

form und Aether, unlöslich in Wasser. Mit konzentrierten Mineralsäuren entstehen tiefrot gefärbte Salze, die sehr schwer löslich sind und vom Wasser zerlegt werden.

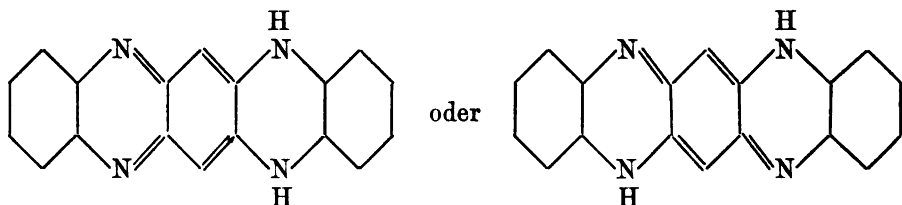
Chinoxalophenazin,



Fluoflavin (s. dort) lässt sich durch die verschiedensten Oxydationsmittel dehydrieren. Am besten gelingt nach Hinsberg und Pollak[1]) die Oxydation, wenn man das in Eisessig (etwa der 5—10-fachen Menge) suspendierte Fluoflavin mit der berechneten Menge einer konzentrierten heissen wässerigen Kaliumdichromatlösung übergiesst und dann so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Lösung bezw. die darin suspendierte Substanz tiefrot geworden ist. Nach dem Erkalten wird durch Wasserzusatz alles Azin ausgefällt und durch mehrmaliges Umkristallisieren zunächst aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform, dann aus reinem Chloroform völlig gereinigt.

Eigenschaften: Rotbraune glänzende Blättchen oder Nadeln, die über 370° schmelzen. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Aether.

Fluorindin,



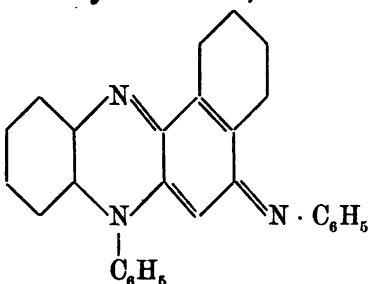
Nach O. Fischer und Hepp[2]) werden 4 Teile salzsaures 2,3-Diamidophenazin mit 3 Teilen o-Phenylendiamin verrieben und in ein auf 170° erhitztes Oelbad gebracht. Die Temperatur wird dann rasch auf 200—210° gesteigert und 10—15 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Die Masse, ein schwarzes zusammengebackenes Pulver, wird zunächst mit Wasser, dann mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht, wobei das Sulfat des Fluorindins zurückbleibt. Daraus wird durch

[1]) Ber. **29** (1896) 785.
[2]) Ber. **23** (1890) 2791.

Kochen mit alkoholischem Ammoniak die Base als braunviolettes Pulver gewonnen. Sie ist in fast allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, lässt sich aber durch tagelanges Extrahieren mit Benzol-Alkohol in Lösung bringen und scheidet sich daraus in feinen grünglänzenden Blättchen ab.

Eigenschaften: Grünglänzende Blättchen (aus Benzol-Alkohol); in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. In Alkohol wenig löslich mit rotvioletter Farbe und prächtig gelbroter Fluoreszenz. Die Lösungen der Salze sind schön blau und fluoreszieren sehr stark braunrot.

Phenylrosindulin,



Nach einer Patentvorschrift der Badischen Anilin- und Sodafabrik[1]) verfährt man folgendermassen:

140 g α-Nitronaphtalin, 360 g salzsaures Anilin und 120 g Anilin werden in einem mit Rührer versehenen Porzellanbecher, der sich in einem Oelbade befindet, erhitzt. Bei ungefähr 130° ist die Mischung geschmolzen, deren Temperatur man von da ab unter beständigem Rühren langsam steigert.

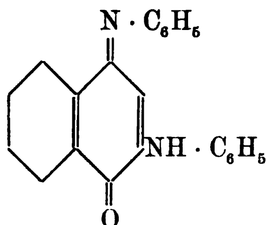
Zwischen 150—160° beginnt die Farbstoffbildung und schreitet bei der genannten Temperatur stetig weiter; um die Reaktion zu beschleunigen, kann man die Schmelze bis auf 180—190° erhitzen und bei dieser Temperatur einige Stunden erhalten, bis sich eine Zunahme an Farbstoffbildung nicht mehr erkennen lässt.

Die Schmelze wird hierauf in eine Mischung von 1 Liter Wasser und 300 ccm Salzsäure (32% HCl enthaltend) eingetragen; man kocht auf, verdünnt mit 1 Liter Wasser und saugt ab; der Filterrückstand wird nochmals mit 1 Liter Wasser angerührt und wieder filtriert. Zur Reinigung des auf dem Filter zurückbleibenden, in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe löslichen Phenylrosindulins kann man dasselbe durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure möglichst erschöpfen und aus den erhaltenen Filtraten das Chlorhydrat des Phenylrosindulins durch Zusatz von Kochsalz abscheiden; das rohe

[1]) D. R.-P. 67339, Zusatz zu Patent 45370; Friedländer III, 331.

Chlorhydrat wird durch mehrfaches Umkristallisieren aus Wasser gereinigt und schliesslich die Lösung mit Natronlauge versetzt, worauf die abgeschiedene Base getrocknet und aus Benzol umkristallisiert wird.

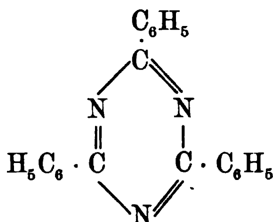
Die Reaktion verläuft so, dass sich zuerst Anilidonaphthochinonanil,



bildet, und dieses sich mit Anilin zu Phenylrosindulin kondensiert.

Eigenschaften: Braunrote Blättchen vom Schmp. 235°. Schwer löslich in Alkohol, fast gar nicht in Wasser. In konzentrierter Schwefelsäure mit lebhaft grüner Farbe löslich, die beim Verdünnen mit Wasser in Rot übergeht.

Kyaphenin,



Triphenylkyanidin.

I. Aus Benzonitril.

Nach Pinner[1]) leitet man in ein molekulares Gemisch von Benzonitril und absolutem Alkohol etwas mehr als 1 Mol. gut getrockneten Chlorwasserstoff und trägt das nach 24—48 Stunden zur prachtvollen Kristallmasse erstarrte Reaktionsprodukt (Benzimidoätherchlorhydrat) in konzentrierte Natronlauge ein. Das aufschwimmende, allenfalls mit Hilfe von Aether abgehobene Oel scheidet beim Stehen das Kyaphenin in sehr schönen Prismen allmählich aus.

II. Aus Bromzyan und Benzol.

Nach Scholl und Nörr[2]) werden 46 g Bromzyan im Erlenmeyerkolben am Rückflusskühler in 34 g Benzol durch gelindes Erwärmen gelöst. In die im Wasserbade bei 50° gehaltene Lösung trägt man allmählich 60 g gepulvertes wasserfreies Aluminiumchlorid ein, wobei Bromwasserstoff in reichlicher Menge entweicht. Nach 5stün-

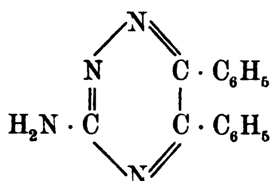
[1]) Ber. **22** (1889) 1611 Anm.

[2]) Ber. **33** (1900) 1053.

digem Erhitzen wird der zähe, braune Kolbeninhalt durch Eiswasser zersetzt, das feste, öldurchtränkte Reaktionsprodukt abgesaugt und wiederholt mit kaltem Alkohol, hierauf mit verdünnter Salzsäure digeriert. Ausbeute an Rohprodukt 34 g. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus heissem Eisessig wird die Substanz gereinigt.

Eigenschaften: Farblose sublimierbare Nadeln (aus Eisessig) vom Schmp. 233 °. Destilliert unzersetzt oberhalb 350 °. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Fast unlöslich in kaltem Alkohol und Aether, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol; löslich in Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in heissem Toluol.

Diphenylamidotriazin,

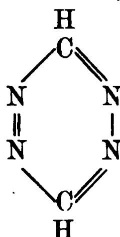


Nach Thiele und Bihan[1]) werden molekulare Mengen Amidoguanidinnitrat und Benzil unter Zusatz eines Tropfens Salpetersäure in alkoholischer Lösung je nach den angewandten Mengen einen halben Tag bis 2 Tage gekocht. Nach Beendigung der Reaktion wird mit Wasser verdünnt und das Triazin mit Kalilauge ausgefällt. Das erhaltene Rohprodukt wird aus Alkohol umkristallisiert.

Wird die Kondensation zu früh unterbrochen, so fällt auf Zusatz von Kalilauge nur ein rotes, verschmiertes Produkt aus, welches schwer zu reinigen ist.

Eigenschaften: Gelbe Kristallkrusten (aus Alkohol) vom Schmp. 175 °. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Chloroform und Essigester.

Tetrazin,



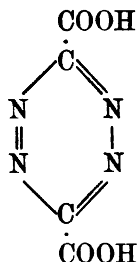
Nach Curtius, Darapsky und Müller[2]) werden 5 g trockene reine Tetrazindikarbonsäure mit 40 g Seesand fein verrieben

[1]) Ann. **302** (1898) 309.
[2]) Ber. **40** (1907) 84.

und in Portionen von je 2,5 g in trockene Reagenzgläser verteilt. Die Mischung in jedem Reagenzglas wird noch ca. 1 cm hoch mit reinem Seesand überschichtet. Die Gläser werden mit einem Wattebausch verschlossen, zur Kühlung in der oberen Hälfte mit nassem Filtrierpapier umwickelt und im Oelbade erwärmt. Gegen 160° entsteht über der Sandschicht ein purpurfarbener Dampf, der sich an den gekühlten Teilen der Reagenzröhrchen zu zarten roten Kristallen verdichtet. Die Wandungen der Gläser beschlagen sich dabei nicht mit Wasser. Nach dem Erkalten wird die Substanz mit einer Federfahne aus den Reagenzgläsern vorsichtig entfernt und in ein gutschliessendes Gefäss gebracht. Ausbeute ca. 0,35 g. Das so erhaltene rohe Tetrazin wird sofort mit 2 g fein gepulvertem Bariumoxyd vermischt, in ein Reagenzglas gebracht und im Oelbade auf 100° erwärmt. Die Tetrazindämpfe kondensieren sich nun am obern, mit feuchtem Filtrierpapier gekühlten Ende des Rohres zu dunkelroten Prismen. Ausbeute 0,4 g aus 0,8 g Rohprodukt.

Eigenschaften: Lange, glänzende, purpurrote Säulen vom Schmp. 99°. In kaltem Wasser, Alkohol und allen indifferenten Lösungsmitteln mit herrlich roter Farbe löslich.

Tetrazindikarbonsäure,



Nach Hantzsch und Lehmann[1]) werden 20 g trockene, fein verriebene Bisdiazoessigsäure (s. dort) in einem Becherglas unter beständigem Rühren bei Eiskühlung einem konstanten Strom von getrocknetem gasförmigem Stickstoffdioxyd (aus Salpetersäure vom spez. Gew. 1,48 und arseniger Säure) so lange ausgesetzt, bis eine Probe des sofort purpurrot werdenden Präparates sich in wenig kaltem Wasser mit karminroter Farbe langsam aber völlig löst. Diese Lösung muss, wenn die Operation gelungen ist, nach einiger Zeit farblos werden und darf dann die Reaktion auf Oxalsäure nicht geben. Die Einwirkung von gasförmigem Stickstoffdioxyd geht augenblicklich unter mässiger Erwärmung vor sich und ergibt bei guter Kühlung fast quantitativ sofort ein

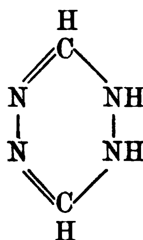
[1]) Ber. **33** (1900) 3673.

reines Präparat. Die so gewonnene Säure wird auf einer Tonplatte zwei Tage zur Entfernung anhaftender Stickoxyde über Natronkalk im Vakuum getrocknet.

In noch reinerer und schönerer Form erhält man die Tetrazindikarbonsäure nach Curtius, Darapsky und Müller[1]) wenn man folgendermassen verfährt: Man löst Bisdiazoessigsäure in Natriumazetlösung, versetzt mit dem doppelten der berechneten Menge Natriumnitrit und säuert unter guter Kühlung mit Essigsäure an. Nach zweistündigem Stehen wird das gebildete tetrazindikarbonsaure Natrium mit Alkohol gefällt und, nach dem Absaugen in konzentrierter wässeriger Lösung unter Kühlung mit verdünnter Salzsäure zerlegt. Hierbei scheidet sich die Säure in prachtvoll violettroten Blättchen aus. Zur Entfernung des anhaftenden Wassers wird die Substanz fein zerrieben und längere Zeit im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Eigenschaften: Purpurrotes feinkristallinisches Pulver, das sich unter Entwicklung von Tetrazindämpfen bei 148° zersetzt, ohne vorher zu schmelzen. Fast unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Etwa löslich in Alkohol und Wasser; die Lösungen zersetzen sich rasch.

Dihydrotetrazin,

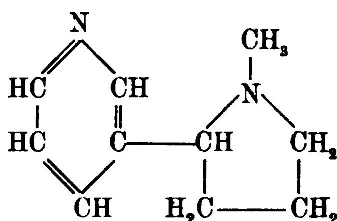


Nach Curtius, Darapsky und Müller[2]) werden 0,5 g reines Tetrazin in 20 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit Schwefelwasserstoffgas behandelt. Die erst dunkelrote Lösung entfärbt sich im Lauf weniger Minuten. Die durch abgeschiedenen Schwefel milchig getrübte Flüssigkeit wird im Vakuum über Schwefelsäure zur Trockene verdunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, vom Schwefel abfiltriert und das Filtrat von neuem im Vakuum zur Trockene gebracht. Der Rückstand wird aus Aether oder Benzol umkristallisiert.

[1]) Ber. **40** (1907) 836.
[2]) Ber. **40** (1907) 836.

Eigenschaften: Glänzende, hellgelbe, schräg abgeschnittene Prismen vom Schmp. 125—126°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwerer in Aether und Benzol.

Nikotin,



1-Methyl-2-β-Pyridylpyrrolidin.

Zur Gewinnung von Nikotin[1]) geht man zweckmässig von den konzentrierten Tabakslaugen („Tabaksauce") der Zigarrenfabriken aus.

Man versetzt dieselben mit starker Natronlauge und destilliert mit Wasserdampf, bis das Destillat den charakteristischen widrigen Geruch des Rohnikotins nahezu verloren hat. Die erhaltene Flüssigkeit wird nun mit Oxalsäure schwach angesäuert, wobei man die verbrauchte Menge notiert, und auf dem Wasserbade zur dünnen Sirupkonsistenz eingeengt. Neben einigen Verunreinigungen enthält nun die restierende Salzmasse hauptsächlich Nikotinoxalat, mit einer nicht unwesentlichen Beimengung von Ammoniumoxalat.

Man zersetzt nun mit einer konzentrierten Lösung von Aetzkali, deren zu verwendende Menge man aus der Quantität der vorher verbrauchten Oxalsäure berechnet. Es scheidet sich hierdurch unter bedeutender Erwärmung das Rohnikotin als ein oben schwimmendes. braunes Oel ab, das leicht mit der Pipette abgehoben werden kann. Der restierenden Flüssigkeit wird die Base vollends durch Schütteln mit Aether entzogen. Die ätherische Lösung wird auf dem Wasserbade abdestilliert. Das hierbei im Fraktionskolben zurückbleibende Nikotin vereinigt man mit der vorher direkt abgehobenen Base.

Um nun das Nikotin von den gröbsten Verunreinigungen zu befreien, wird es über freiem Feuer aus dem Fraktionskolben im Wasserstoffstrom abdestilliert, wobei es von 100° aufsteigend bis 250° übergeht und in diesem Zustand ein schwach gelbliches Oel bildet. Im Kolben bleibt ein wenig braunschwarze Schmiere zurück.

Die nun schon ziemlich reine Base kann man durch Ueberführung in das Oxalat reinigen, indem man in ihre Aetherlösung unter Schütteln bis zur schwach sauren Reaktion gepulverte Oxalsäure einträgt. Es ent-

[1]) Laiblin, Ann. **196** (1879) 130; Pictet und Rotschy, Ber. **34** (1901) 696; Ber. **37** (1904) 1225.

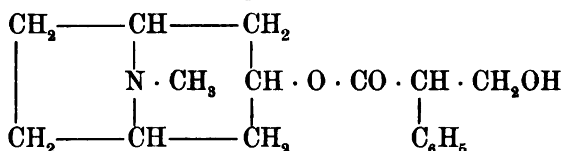
steht ein weisser Niederschlag, der nahezu momentan am Boden zu einem dicken Sirup von schwach gelblicher Farbe zerfliesst. Das Oxalat, welches in Aether nahezu unlöslich ist, wird nun noch mit Aether gewaschen, dann in Wasser gelöst und in derselben Weise, wie oben beschrieben, mit Aetzkakli zersetzt.

Die so erhaltene Base bringt man in einem Fraktionskolben (Gummistopfen müssen vermieden werden, da ihnen die Base sofort Schwefel entzieht) ins Paraffinbad und sorgt dafür, dass während des ganzen folgenden Erhitzungsprozesses ein schwacher Strom von getrocknetem Wasserstoff die Flüssigkeit und den Apparat passiert. Nachdem die Temperatur etwa 6 Stunden auf 110° gehalten und hierdurch aller Aether, das Ammoniak und die Hauptmenge Wassers entfernt ist, steigert man dieselbe in Zwischenräumen von je 2—3 Stunden bis auf 210°, wobei der Rest des Wassers und relativ sehr wenig Nikotin übergeht.

Das Paraffinbad wird nun entfernt und die Flüssigkeit über freier Flamme fraktioniert. Sobald die Base zu destillieren beginnt, steigt das Thermometer sofort auf ca. 230, und nun geht allmählich bis 250° nahezu die ganze Menge über, während ein wenig zersetzte Substanz zurückbleibt. Das auf diese Weise schon farblos gewordene Nikotin nochmals (ev. zweimal) im Wasserstoffstrom umfraktioniert, destilliert vom ersten bis zum letzten Tropfen zwischen 240—242° (unkorr.; Thermometer i. D.) und ist vollkommen rein.

Eigenschaften: Narkotisch (in reinem Zustand nicht nach Tabak) riechende Flüssigkeit. Sdp. 246,7° (korr.) bei 745 mm. Rechtsdrehend $\alpha_D^{20} = 166{,}15$—$166{,}64$ für reines Nikotin; 1 = 100 mm). Sehr hygroskopisch. In jedem Verhältnis mischbar mit Wasser, Alkohol und Aether. Bräunt sich und verharzt an der Luft durch Sauerstoffabsorption.

Atropin,



Atropin lässt sich nach Lefort[1]) in folgender Weise aus getrockneten Belladonnablättern gewinnen:

Die getrockneten Blätter werden mit siedendem Wasser, dem man 10 g Weinsäure pro 1 kg Blätter zugesetzt hat, ausgezogen. Die Abkochung wird eingedampft bis zum Gewicht von 200 g für je 1 kg der getrockneten Blätter. Dieser Extrakt wird wiederholt mit starkem Al-

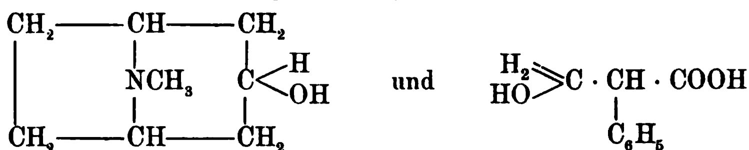
[1]) J. Pharm. Chim. (4) **15**, 417; J.-B. 1872, 761.

kohol bei 50° behandelt (etwa 1 Liter Alkohol auf 200 g) und der stark braun gefärbte alkoholische Auszug durch Abdestillieren des Alkohols zur Sirupkonsistenz gebracht. Durch Schütteln mit Aether werden von diesem die färbenden Stoffe aufgenommen. Nach Entfernung des Aethers wird eine Lösung von 8 g Aetzkali im halben Gewicht Wasser zugegeben und die Lösung durch wiederholtes Extrahieren mit Aether erschöpft. Die vereinigten Auszüge hinterlassen nach dem Abdestillieren des Aethers einen halbfesten, braungelben, durchscheinenden Extrakt, welcher in Wasser, das mit Schwefelsäure angesäuert ist, gelöst wird. Nach Zersetzung des entstandenen Sulfates mit Natriumbikarbonat nimmt Aether das Atropin auf und hinterlässt es beim Verdunsten in Kristallen.

Nach E. Schmidt[1]) kann das Alkaloid aus verdünntem Alkohol in folgender Weise umkristallisiert werden: Man löst es in reinem Alkohol, versetzt mit Wasser bis zur eben beginnenden bleibenden Trübung, setzt zur Wiederauflösung noch eine kleine Menge Alkohol hinzu und lässt die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur freiwillig verdunsten. Man wiederholt dieses Verfahren mit den abgeschiedenen Kristallen und der restierenden Mutterlauge so oft, bis die Base in glänzenden spiessigen Kristallen vom Schmp. 115—115,5° erhalten wird.

Eigenschaften: Prismen vom Schmp. 115—116°. Optisch inaktiv. Löslich in 300 Teilen kaltem Wasser. Aeusserst leicht löslich in Alkohol, weniger leicht in Aether; leicht löslich in Chloroform und Toluol.

Tropin und **Tropasäure** (α-Phenylhydracrylsäure).



Tropin ist das basische Spaltungsprodukt des Atropins und Hyoscyamins, das bei der Zerlegung der genannten Alkaloide mittels Barythydrat (neben Tropasäure) entsteht.

Zur Darstellung von Tropin werden nach Ladenburg[2]) 10 g Hyoscyamin (oder Atropin) mit 20—24 g kristallisiertem Barythydrat und 120 ccm Wasser so lange auf 60° erwärmt, bis vollständige Lösung eingetreten ist, wozu etwa 6—10 Stunden erforderlich sind. Dann wird der Baryt mittels Kohlensäure gefällt, das Filtrat (enthaltend tropasaures Tropin) ev. etwas eingedampft, dann mit Salzsäure übersättigt

[1]) Ann. **208** (1881) 201.
[2]) Ann. **206** (1881) 292.

und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung enthält die Tropasäure (s. unten).

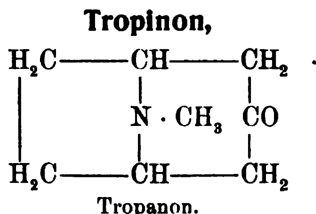
Die vom Aether befreite salzsaure Lösung des Tropins wird stark eingedampft, dann mit Kalilauge übersättigt und mit Aether mehrfach ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird über Aetzkali getrocknet, dann der Aether abdestilliert, wonach die Base als farbloser Sirup hinterbleibt, der nach längerem Stehen gewöhnlich erstarrt. Zur Reinigung wird das Produkt destilliert (Sdp. 229°); das übergegangene Oel erstarrt ziemlich leicht und wird durch Kristallisation aus heissem Toluol in grossen, wasserhellen Kristallen erhalten, die an der Luft rasch verwittern. Letztere werden auf dem Wasserbade geschmolzen, nach dem Erkalten und Erstarren gepulvert und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

Zur Gewinnung der reinen Tropasäure wird die oben erwähnte ätherische Lösung eingedampft und der Rückstand 2—3mal aus wenig heissem Wasser umkristallisiert.

Eigenschaften: Tropin bildet eine hygroskopische Kristallmasse vom Schmp. 63°. Sdp. 233° (korr.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Tropasäure kristallisiert in Prismen oder Tafeln vom Schmp. 117—118°. Leicht löslich in Wasser und Aether.

Tropinon,



Tropanon.

Tropinon wird durch Oxydation von Tropin nach Willstätter[1]) in folgender Weise erhalten:

Zu einer andauernd auf 60—70° erwärmten Lösung von 25 g Tropin in 500 g Eisessig lässt man, am besten unter beständigem Rühren mittels Turbine, eine Lösung von 12 g Chromsäure in 12 g Wasser und 60 g Eisessig langsam (etwa während 4 Stunden) eintropfen. Nach dem Eintragen des Oxydationsmittels wird die Flüssigkeit kurze Zeit auf dem kochenden Wasserbade erwärmt und alsdann, wenn die Chromsäure völlig reduziert ist, mit Natronlauge stark alkalisch gemacht. Das entstandene Tropinon lässt sich mit Wasserdampf abdestillieren oder (was vorzuziehen ist) durch sechsmaliges Ausschütteln mit je $^1/_2$ Liter Aether extrahieren. Das Rohprodukt, welches man durch Eindampfen der

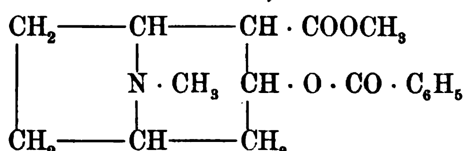
[1]) Ber. **29** (1896) 396.

ätherischen Flüssigkeit gewinnt, erstarrt rasch kristallinisch und lässt sich durch wiederholte fraktionierte Destillation (in Wasserstoffatmosphäre) oder durch Ueberführen in das sehr schwer lösliche Pikrat leicht in ganz reinem Zustand erhalten.

Ausbeute ca. 80% der Theorie.

Eigenschaften: Tropinon zeigt einen eigentümlichen Geruch. Schmp. 41—42°. Sdp. 224—225° (korr.); das Destillat beginnt sofort in langen, flachen Spiessen zu erstarren, doch wird die Kristallisation erst nach längerem Stehen vollständig. Sehr leicht löslich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Färbt sich bei längerem Aufbewahren bräunlich.

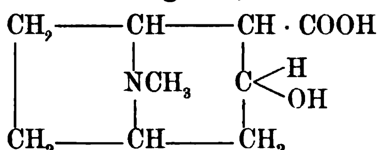
l-Kokaïn,



Kokaïn wird fabrikmässig gewonnen. Seine Darstellung im Kleinen gelingt nach Willstätter[1]).

Eigenschaften: Prismen (aus Alkohol) vom Schmp. 98°. Linksdrehend; $[\alpha]_D = -71{,}95°$. Wenig löslich in Wasser. Seine Lösungen schmecken bitter und reagieren alkalisch.

l-Ecgonin,



Zur Darstellung von Ecgonin kocht man nach Liebermann und Giesel[2]) Kokaïn oder die bei der technischen Darstellung von Kokaïn abfallenden Nebenalkaloide 1—2 Stunden mit ziemlich viel Salzsäure vom spez. Gew. 1,1—1,2. Die bei der Spaltung ausgeschiedene Benzoesäure wird abfiltriert und das Filtrat zur Trockene verdampft. Der Salzrückstand, mit etwas warmem Alkohol gewaschen, ist fast reines salzsaures Ecgonin, aus dem durch die äquivalente Menge Alkali oder Alkalikarbonat die Base freigemacht wird. Dieselbe wird durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt.

Eigenschaften: Prismen, welche 1 Mol. Kristallwasser enthalten und nach dem Trocknen (140°) bei 205° schmelzen. Links-

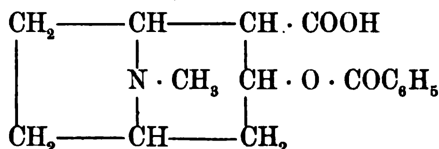
---

[1]) Ann. **422** (1922) 1.

[2]) D. R.-P. 47602; Friedländer II, 512.

drehend. 1 g löst sich bei 17° in 4,6 ccm Wasser und in 67 ccm Alkohol (95proz.). Löslich in Essigester, sehr wenig in Aether, unlöslich in Azeton, Chloroform und Toluol.

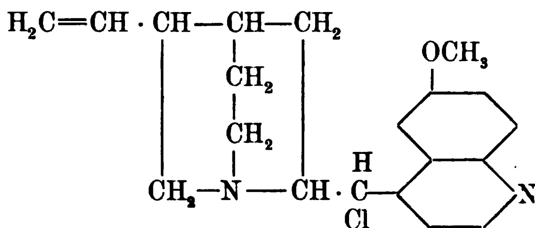
Benzoylecgonin,



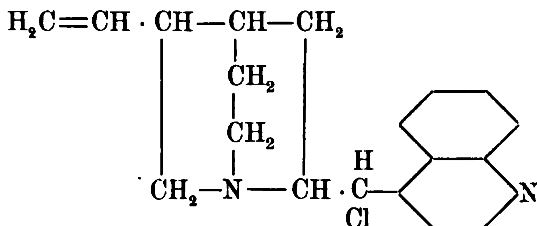
Nach Einhorn[1]) stellt man Benzoylecgonin dar durch mehrstündiges Kochen von Kokaïn mit Wasser. Dabei schmilzt das Kokaïn zunächst und liegt als Oel am Boden; nach und nach löst es sich aber in dem Maße, wie die Verseifung fortschreitet, vollständig auf, wozu bei einer Menge von etwa 10 g Kokaïn mehr als 10 Stunden erforderlich sind. Aus der eingedunsteten Flüssigkeit scheidet sich dann das Benzoylecgonin direkt quantitativ in reinem kristallisiertem Zustand aus.

Eigenschaften: Prismen, welche 4 Mol. Kristallwasser enthalten. Die wasserhaltige Substanz schmilzt bei 92°, die getrocknete bei 195°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Chininchlorid und Cinchoninchlorid,



und



Zur Darstellung von Chininchlorid wird nach Comstock und Königs[2]) getrocknetes salzsaures Chinin (3 Teile) in trockenem

[1]) Ber. **21** (1888) 48.
[2]) Ber. **17** (1884) 1988.

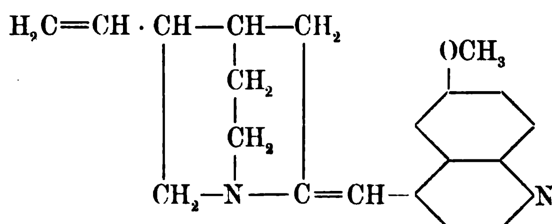
Chloroform gelöst und mit feingepulvertem Phosphorpentachlorid (4 Teile) versetzt, das gleichfalls mit Chloroform übergossen wird. Man erwärmt einige Zeit am Rückflusskühler, bis keine deutliche Salzsäureentwicklung mehr wahrzunehmen ist. Dann wird unter Kühlen mit Eiswasser versetzt, vom Chloroform abgehoben und die wässerige Lösung mit Ammoniak gefällt. Die harzig ausgeschiedene Base wird in Benzol aufgenommen und diese Lösung mit Tierkohle gekocht, mit festem Kali getrocknet, das Filtrat eingeengt und mit reinem Aether versetzt. Es scheiden sich so prächtige farblose Kristalle aus, welche durch nochmaliges Lösen in Benzol und Zusatz von Aether gereinigt werden.

Zur Gewinnung von Cinchoninchlorid werden nach Comstock und Königs[1]) 30 g getrocknetes salzsaures Cinchonin mit 40 g Phosphorpentachlorid zusammen gepulvert und mit 200 g Phosphoroxychlorid unter häufigem Umschütteln im Wasserbade auf 50° bis höchstens 60° erwärmt, bis eine mit Wasser und Ammoniak versetzte Probe sich klar mit Aether ausschütteln lässt. Nach Zersetzung der Chlorphosphorverbindungen wird das Reaktionsprodukt unter Kühlen mit überschüssigem Ammoniak versetzt. Nach einigem Stehen scheidet sich das Cinchoninchlorid als kristallinische weisse Masse ab; dieselbe wird auf Tontellern getrocknet, mit warmem Aether extrahiert und nach dem Erkalten von etwas unverändertem Cinchonin abfiltriert. Die Ausbeute an rohem Cinchoninchlorid, wie es beim Verdunsten des Aethers zurückbleibt, beträgt etwa 75% des angewandten Cinchoninchlorhydrates. Die völlige Reinigung gelingt durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol.

Eigenschaften: Chininchlorid kristallisiert in schönen farblosen Kristallen vom Schmp. 151°. Es ist leicht löslich in Benzol, schwer löslich in Aether und unlöslich in Wasser.

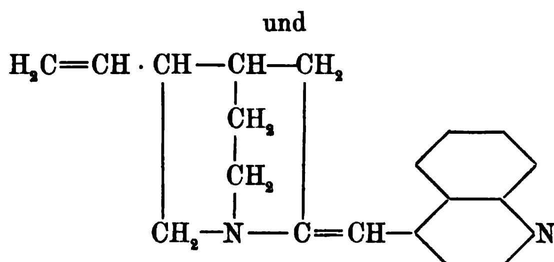
Cinchoninchlorid bildet Prismen vom Schmp. 72°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, wenig löslich in siedendem Wasser.

Chinen und Cinchen,



[1]) Ber. 17 (1884) 1985.

und



Das Chinin wird nach Comstock und Königs[1]) in derselben Weise aus dem Chininchlorid gewonnen durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge wie das Cinchen aus dem Cinchoninchlorid (s. unten). Nach Abdampfen des Alkohols und Zusatz von Wasser wird die harzige Base durch Dekantieren von der wässerigen Lösung des Kaliumhydroxyds und Chlorkaliums getrennt und zur Reinigung in das salzsaure Chlorzinkdoppelsalz übergeführt, welches auf Zusatz von verdünnter Salzsäure und von Chlorzink zunächst harzig ausfällt, durch Umkristallisieren aus heisser verdünnter Salzsäure unter Zusatz von etwas Chlorzink und Tierkohle indessen leicht in schönen, etwas gelblich gefärbten Kristallen erhalten werden kann. Dieses Doppelsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich, viel leichter in kochendem Wasser und in heissem Alkohol. Die Base wird daraus durch Natronlauge in Freiheit gesetzt und in Aether aufgenommen. Die mit festem Kali getrocknete ätherische Lösung setzt beim Verdunsten schöne farblose Kristalle von Chinen ab; auch aus Ligroin kristallisiert das Chinen gut.

Zur Darstellung von Cinchen kann man den bei der Darstellung von Cinchoninchlorid als Rohprodukt aus dem Aether erhaltenen Sirup (s. unter Cinchoninchlorid) ohne weitere Reinigung mit etwa dem gleichen Gewicht Aetzkali und der 4—5fachen Menge absoluten Alkohols am Rückflusskühler kochen, bis die aus einer Probe durch Fällen mit Wasser und Extrahieren mit Aether erhaltene Base nicht mehr chlorhaltig ist, was nach etwa 24stündigem Kochen der Fall ist. Hierauf wird der Alkohol verdampft, das Produkt mit Wasser versetzt und die harzig ausfallende Base durch Dekantieren oder Ausschütteln mit Aether von der Lösung der Kaliumverbindungen getrennt. Zur Reinigung wird dieselbe mit dem angewandten Cinchoninchlorid etwa gleichen Menge Weinsäure und Wasser unter Zusatz von Tierkohle gekocht. Beim Erkalten erstarrt das Filtrat zu einem Brei von weissen verfilzten Nadeln. Dieselben werden scharf abgepresst und in Sodalösung eingetragen. Das Cinchen scheidet sich dabei zuerst als weiches Harz ab, wird aber bald, namentlich beim Kratzen mit einem Glasstab, festkristallinisch. Durch Umkristallisieren aus Aether und schliesslich aus

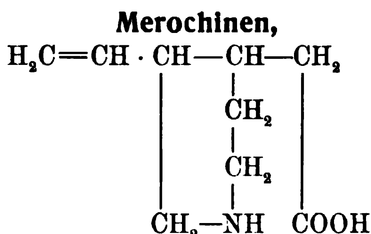
[1]) Ber. **17** (1884) 1985.

Ligroin lässt es sich dann leicht rein erhalten. Die Ausbeute an dem einmal aus Aether umkristallisierten Produkt beträgt etwa 50% vom angewandten salzsauren Cinchoin.

Eigenschaften: Chinen bildet trimetrische Kristalle vom Schmp. 81—82°, welche 2 Mol. Kristallwasser enthalten, das bei 100° entweicht. Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure fluoresziert schwach.

Cinchen kristallisiert in Blättchen vom Schmp. 123—125°. Verflüchtigt sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt.

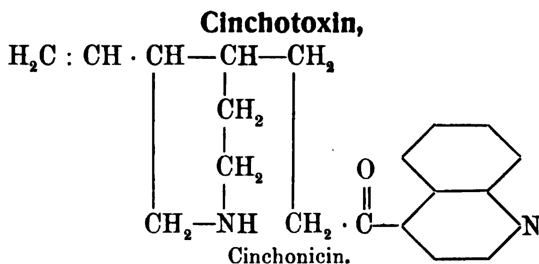
Merochinen,



Zur Darstellung von Merochinen[1]) erhitzt man Cinchen oder Chinen (bei Anwendung des letzteren mit einer um 20% schlechteren Ausbeute) mit 25proz. wässeriger Phosphorsäure im Einschmelzrohr 8—10 Stunden auf 170—180°, wodurch ein Zerfall in Merochinen und Lepidin (bzw. Methoxylepidin) herbeigeführt wird. Nach Entfernung der Phosphorsäure durch Barytwasser, des Baryts durch Kohlensäure und des gebildeten Lepidins durch Destillation mit Wasserdampf wird das Merochinen durch sukzessives Ausschütteln der rückständigen wässerigen Lösung mit Chloroform und mit Aether von verunreinigenden organischen Beimengungen befreit. In dem zur völligen Trockene verdampften Rückstand lässt es sich durch Ausziehen mit etwas kaltem Alkohol von weiteren Verunreinigungen trennen, worauf man es durch Umkristallisieren aus Methylalkohol in farblosen Nadeln erhält.

Eigenschaften: Nadeln vom Schmp. 222°. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Cinchotoxin,



Cinchonicin.

Die Umlagerung von Cinchonin in Cinchotoxin lässt sich nach Miller und Rohde[2]) in folgender Weise bewerkstelligen:

---

[1]) Ber. **27** (1894) 904.

[2]) Ber. **28** (1895) 1064.

100 g reines Cinchonin werden mit 200 g 50proz. Essigsäure und 1200 g Wasser in Lösung gebracht, worauf man die Lösung im Schwefelsäurebad am Rückflusskühler 32—34 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die klare rötlichbraune Lösung mit Natronlauge übersättigt und das ausfallende schwach bräunliche Oel mit viel Aether ausgeschüttelt. Sollten kleine Mengen des Cinchonins unverändert sein, was meistens der Fall ist, so bleiben dieselben hiebei grösstenteils zurück, gemengt mit einer kleinen Menge dunkler Schmieren.

Die schwach gelb gefärbte ätherische Lösung wird sorgfältig mit Aetzkali getrocknet, der Aether von dem bei einigem Stehen der Lösung meist noch ausgeschiedenen unveränderten Cinchonin abfiltriert und sodann abdestilliert. Das Cinchotoxin hinterbleibt hiebei als ein gelbes Oel, das auch nach dem Erkalten ziemlich beweglich bleibt. Die Ausbeute ist in der Regel nahezu quantitativ.

Setzt man das Oel unter sorgfältigem Abschluss von Feuchtigkeit anhaltend einer Temperatur unter 0° aus, so findet meist schon im Verlauf einer Nacht Kristallisation statt, die, einmal eingeleitet, gewöhnlich die ganze Masse in einen gelblichen Kristallkuchen verwandelt. Hat man schon kristallisierte Substanz, so kann man durch Impfen das Festwerden neuer Portionen flüssiger Base sehr erleichtern, da dann die Kristallisation teilweise schon bei Kellertemperatur erfolgt. Zweckmässig kühlt man nach dem Impfen nur bis auf 0° ab, indem man die Substanz etwa über Nacht in einen Eisschrank stellt. Die Base erstarrt dann nicht zu einem festen, für die weitere Reinigung unbequemen Kristallkuchen, sondern bildet ein leicht zerdrückbares, öldurchtränktes Kristallmagma, welches nach dem Abgiessen der flüssig gebliebenen Anteile und wiederholtes Waschen mit wenig trockenem Aether sofort als schönes, fast farbloses Kristallpulver gewonnen wird.

Alle diese Operationen müssen rasch ausgeführt werden, da die Luftfeuchtigkeit verschmierend auf die Substanz einwirkt.

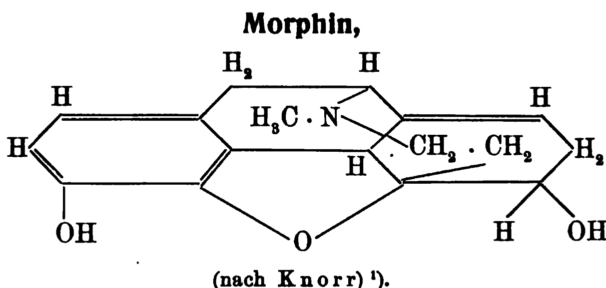
Zur weiteren Reinigung wird das Cinchotoxin in der Weise umkristallisiert, dass man dasselbe in möglichst wenig getrocknetem Aether unter Druck bei 40—45° löst, die noch warme Lösung filtriert und in einem verkorkten Gefäss erkalten lässt. Nach einigem Stehen findet man es dann als prachtvolle Kristalldruse wieder.

Die Ausbeute an kristallisierter Substanz beträgt wegen der beträchtlichen Löslichkeit der Base in Aether höchstens die Hälfte der ursprünglichen Rohbase. Durch Wiederholung des Kristallisationsprozesses mit den aus den Mutterlaugen zurückgewonnenen Anteilen kann man zwar weitere Mengen kristallisierter Base gewinnen; da aber

die Ausbeute hieran wegen der Anreicherung der ölig bleibenden Anteile immer geringer wird, so verarbeitet man die Mutterlaugen samt dem gleich anfänglich abgegossenen öligen Anteil (s. oben) zweckmässig auf Salze (Oxalat, Bitartrat, Chlorzinkdoppelverbindung).

Eigenschaften: Flächenreiche Kristalle, welche unter vorherigem Sintern bei 58—59° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Azeton, Chloroform, Benzol und Aether. Viel schwerer löslich in heissem Ligroin und Petroläther. Verflüssigt sich mit Wasser und geht etwas in Lösung.

Morphin,



(nach Knorr)[1].

Da Morphin fabrikmässig gewonnen wird, ist seine Darstellung im Kleinen nicht lohnend.

Eigenschaften: Prismen (aus verdünntem Alkohol), welche 1 Mol. Kristallwasser enthalten. Schmp. 247° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in Wasser, Aether, Benzol und Chloroform; ziemlich leicht löslich in Alkohol. Die Lösungen schmecken bitter, reagieren alkalisch und sind linksdrehend.

Prüfung[2]) des käuflichen salzsauren Morphins (Morphium hydrochloricum, $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HCl \cdot 3H_2O$).

Reines Morphinchlorhydrat muss völlig weiss sein und mit 25 Teilen Wasser oder 50 Teilen Alkohol eine klare, farblose, neutrale Lösung liefern.

Es muss ohne Rückstand verbrennen.

Von Schwefelsäure soll es beim Verreiben ohne Färbung gelöst werden. Tritt eine solche ein, so deutet dies auf das Vorhandensein von anderen Opiumalkaloiden oder von Salicin, Zucker usw. Indessen zeigt auch das reinste Morphinchlorhydrat beim Eintragen in konzentrierte Schwefelsäure meist eine rötliche, manchmal auch bläuliche Färbung, welche beim Verreiben rasch verschwindet und wahrscheinlich von äusserst geringen Verunreinigungen herrührt.

---

[1]) Ber. **40** (1907) 3341.

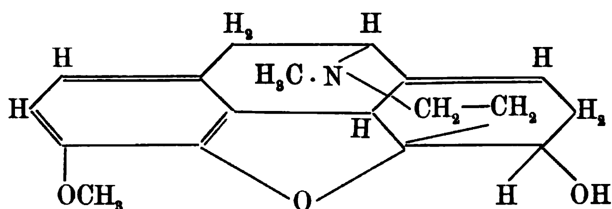
[2]) S. auch Kommentar z. Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe (1911) II, 92.

Die wässerige Lösung des Morphinchlorhydrats (1 : 30) soll auf Zusatz von Kaliumkarbonatlösung sofort rein weisse Kristalle von Morphin abscheiden. Die Kristalle dürfen an der Luft keine Färbung annehmen und beim Schütteln mit Chloroform dieses nicht rötlich färben; andernfalls liegt eine Verunreinigung mit Apomorphin vor.

Der durch Ammoniak in der wässerigen Lösung des Chlorhydrates (1 : 30) entstehende Niederschlag soll sich leicht in Natronlauge, schwieriger in wässerigem Ammoniak und Kalkwasser lösen. Auch in letzterem muss indessen, wenn man eine hinreichende Menge davon anwendet, der Niederschlag leicht löslich sein. Hinterbleibt ein in Natronlauge oder Kalkwasser unlöslicher Rückstand, so kann derselbe aus fremden Alkaloiden oder anderen Verunreinigungen bestehen.

Ein Gehalt an Chlorammonium macht sich beim gelinden Erwärmen mit Natronlauge bemerkbar.

Kodein,



Methylmorphin (Formulierung entsprechend der Morphinformel von Knorr.)

Die Methylierung von Morphin lässt sich nach folgendem Verfahren von Merck[1]) ausführen:

Man löst 100 Teile Morphin in einer Natriumalkoholatlösung aus 8,5 Teilen Natrium und 700 Teilen Alkohol und lässt unter ständigem Rühren 41,6 Teile Dimethylsulfat zulaufen. Die Mischung wird noch einige Zeit gerührt oder geschüttelt und schliesslich gelinde erwärmt. Dann wird mit Salzsäure neutralisiert und der Alkohol abdestilliert. Den Rückstand löst man in Wasser und versetzt die Lösung mit überschüssiger verdünnter Natronlauge. Das in Alkali fast ganz unlösliche Kodein bleibt abgeschieden, während das unveränderte Morphin wieder in Lösung geht.

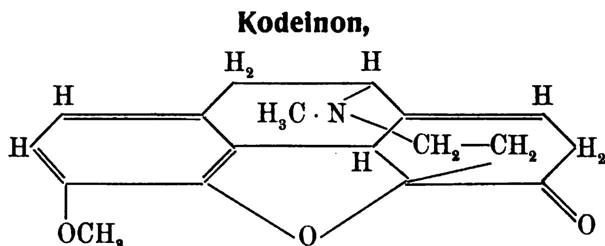
Zur Reinigung kristallisiert man das Kodein aus wasserhaltigem Aether um.

Eigenschaften: Wasserfreie oder (aus wasserhaltigen Lösungsmitteln) 1 Mol. Kristallwasser enthaltende Kristalle. Schmp.

[1]) D. R.-P. 102634. Friedländer V, 807.

155°. Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aether. Linksdrehend.

Kodeinon,

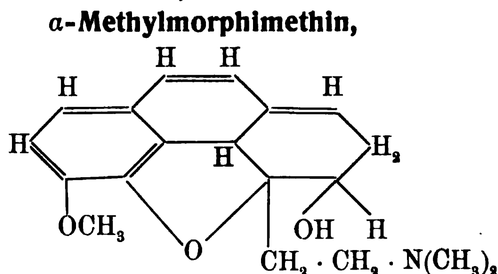


(Formulierung entsprechend der Morphinformel von Knorr.)

Nach Ach und Knorr[1]) werden 32 g Kodein in 200 ccm Wasser und 40 g Schwefelsäure unter Kühlung gelöst. In diese Lösung werden 20 g Kaliumdichromat in einer Portion eingetragen. Die Temperatur steigt bis auf etwa 50°, wobei das zuerst gebildete Kodeinchromat wieder in Lösung geht. Sobald völlige Lösung eingetreten ist, wird mit Eis gekühlt, mit Soda fast neutralisiert und schliesslich mit Natronlauge bis zur Lösung des ausgefallenen Chromhydroxyds versetzt. Durch Ausschütteln mit $1^1/_2$ Liter Aether wird das Kodeinon der alkalischen Flüssigkeit entzogen. Beim Abdampfen des Aethers hinterbleibt das Kodeinon. Es wird durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Essigester vom beigemengten Kodein befreit. Die Ausbeute lässt viel zu wünschen übrig.

Eigenschaften: Farblose Prismen vom Schmp. 185—186°, die sich am Licht oberflächlich charakteristisch rosenrot färben. In allen Lösungsmitteln schwerer löslich als Kodein. Ziemlich löslich in Methylalkohol, Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol und Essigester, und noch schwerer in Aether und Ligroin. Nicht unbeträchtlich löslich in heissem Wasser.

α-Methylmorphimethin,



Die Darstellung von α-Methylmorphimethin erfolgt nach Knorr[2]) in folgender Weise:

[1]) Ber. **36** (1903) 3070.
[2]) Ber. **27** (1894) 1149, vgl. Ann. **222** (1884) 219.

303 g (1 Mol.) des käuflichen kristallwasserhaltigen Morphins werden in einer Auflösung von 24 g Natrium in 1 Liter Methylalkohol zur Lösung gebracht. Diese Lösung wird zu 350 g Jodmethyl gefügt und das Gemisch am Rückflusskühler erhitzt. Nach 15—20 Minuten beginnt die Ausscheidung von Kodeinjodmethylat; sie ist gewöhnlich nach ca. 2 Stunden beendet. Die Mutterlauge reagiert dann neutral. Das Kodeinjodmethylat kann aus Wasser, Alkohol oder Methylalkohol umkristallisiert werden. Das mit Alkohol ausgewaschene Rohprodukt ist genügend rein, um sofort auf Methylmorphimethin verarbeitet werden zu können.

Die Ausbeute beträgt ca. 400 g auf 303 g Morphin (ca. 90% der Theorie). Die Verarbeitung der alkoholischen Mutterlauge des Jodmethylates lohnt sich kaum.

400 g Kodeinjodmethylat werden in 2 Liter kochendem Wasser gelöst, mit 500 ccm 25proz. Natronlauge versetzt und ca. 10 Minuten im Sieden erhalten. Das Methylmorphimethin scheidet sich am Boden des Gefässes als dunkles Oel ab und stellt nach dem Erkalten einen zähen Sirup dar, von dem die alkalische Mutterlauge bequem durch Abgiessen und Nachspülen mit Wasser getrennt werden kann.

Durch Uebergiessen mit wenig Aether kann die Base zum Kristallisieren gebracht werden. Besser löst man den Sirup in etwa der dreifachen Menge Alkohol und fällt die Base durch allmählichen Wasserzusatz, indem man gleichzeitig durch Impfung mit einigen Methylmorphimethinkriställchen dafür sorgt, dass die Abscheidung der Base in Kristallen (konzentrisch gruppierten Nadeln) erfolgt. Das so gewonnene Methylmorphimethin ist leicht gefärbt, aber doch rein.

Durch Ausäthern der alkalischen Mutterlauge kann noch eine geringe Menge der Base gewonnen werden; sie ist aber durch β-Methylmorphimethin verunreinigt.

Die Ausbeute beträgt ca. 230—240 g Base (über 80% der Theorie).

Eigenschaften: Kristallisiert aus Alkohol oder Aether in wasserfreien Prismen, aus heissem Wasser mit 1 Mol. Kristallwasser. Schmp. 118,5°. Löst sich, frisch gefällt, ziemlich leicht in Aether, im kristallisierten Zustand schwer. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol. Für die Lösung in Alkohol (97%) ist bei $p = 4$ und $t = 15^\circ$ $[\alpha]_D = -212^\circ$.

Hämin, $C_{34}H_{32}N_4O_4FeCl$[1]).

Für die Darstellung von Hämin aus Blut in etwas grösserem Massstab hat Piloty[2]) folgende Methode ausgearbeitet:

[1]) S. auch Willstätter, Ber. 47 (1914) 2863.

[2]) Ann. 377 (1910) 358.

Ein weithalsiger, 10 Liter fassender Glaskolben wird mittels eines starken Statives in ein geräumiges Wasserbad gedrückt, dessen Siedetemperatur durch Zugabe von etwa 2 kg rohem Kochsalz zu 6 Liter Wasser auf etwa 105° erhöht wird. Durch den weiten Hals des Kolbens ist ein Glasrührer bis beinahe zum Boden eingesenkt, der so konstruiert ist, wie etwa eine dreiflügelige Schiffsschraube mit fest angeschmolzenen Flügeln. In den Hals des Kolbens ragt ein Tropftrichter, dessen oberes Gefäss zylindrisch ist und etwa $^3/_4$ Liter fasst, und dessen Ansatzrohr 5 cm unter dem Hahn zweimal rechtwinklig gebogen ist, so dass das Rohr nach der zweiten Biegung wieder nach abwärts gerichtet ist; am Ende ist dieses Rohr zu einer weiten Spitze ausgezogen. Der Tropftrichter muss so in den Kolbenhals hineingebracht werden, dass das ausfliessende Blut direkt in den Kolbenbauch ohne Berührung des Rührers und der Glasgefässe fliessen kann. Der Rührer wird mit Hilfe einer Transmissionsanlage an eine von einem Elektromotor oder einer Turbine angetriebenen Zentralwelle angekuppelt, so dass er die Flüssigkeit im Kolben in lebhafte Rotation versetzen kann. In den Kolben werden 4 Liter vorher auf dem Wasserbade angewärmter Eisessig gegeben; dazu wird ein Reagenzglas voll feingepulvertes reines Kochsalz gefügt und dann das Rührwerk in Gang gesetzt. Sobald der Eisessig die Temperatur des Wasserbades angenommen hat und das Kochsalz fast vollständig in Lösung gegangen ist, lässt man aus dem Tropftrichter 1,6 Liter Blut in so dünnem Strahl in den heissen Eisessig fliessen, dass in $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde diese Quantität Blut eingetragen ist, und setzt dann das Rühren im kochenden Wasserbade noch $^1/_4$ Stunde fort.

Das Blut (Pferdeblut) wird im Schlachthaus sofort durch Schlagen mit einem Reisigbesen defibriniert, im Kühlraum einige Stunden stehen gelassen und das überstehende Serum abgegossen. Dann wird das Blut in hohe zylindrische Gefässe gegossen, auf den Schaum eine kleine Quantität Aether gegeben, und noch etwa 1—2 Stunden stehen gelassen, das Serum durch einen dünnen Heber abgesogen und das dergestalt abgesessene Blut durch den Tropftrichter in den Eisessig gegeben.

Ist diese Operation beendet, so werden Tropftrichter und Rührer aus dem Kolben herausgenommen, jedoch derart, dass sie leicht ohne Veränderung ihrer Stellung wieder eingesetzt werden können zur Wiederholung der Prozedur. Man kann vier solche Apparate zu gleicher Zeit in Betrieb setzen, und dieselben können bei einiger Uebung leicht von einer Person bedient werden.

Der Eisessig hat nach Beendigung der Operation eine dunkelbraune Farbe angenommen und es schwimmen die glitzernden Kriställchen des Hämins darin herum. Er wird in Dekantiertöpfe von passender Grösse hineingegossen. Es eignen sich dazu z. B. Dekantiertöpfe aus

Steinzeug von der Firma March u. Söhne (Charlottenburg), die 40 Liter fassen können. Sobald ein solcher Topf voll ist, muss er sofort mit einem Holzdeckel bedeckt werden, weil sich sonst eine fettige Substanz in wolkigen Schichten abscheidet, welche das Absetzen der feinen Häminkristalle sehr verzögert oder gar verhindert und sich sonst auf der Oberfläche des stark verdunstenden Eisessigs eine Eiweisshaut bildet. Genügt die Flüssigkeit nicht, einen solchen Topf zu füllen, so muss man einen Holzdeckel vorrätig haben, den man in den Topf bis nahe über die Flüssigkeit einsenken kann. Man lässt nun 3 Tage lang das Hämin absitzen (bei Anwendung von Glasgefässen unter Schutz vor direkter Bestrahlung durch die Sonne) und lässt die Flüssigkeit dann ab, indem man einen Abflussansatz des Dekantiertopfes nach dem andern öffnet, bis man in der ablaufenden Flüssigkeit Häminkristalle wahrzunehmen beginnt, füllt dann mit Brunnenwasser auf, lässt wieder absitzen und dekantiert und wiederholt diese Manipulation so oft, bis das ablaufende Wasser völlig klar und farblos ist. Dann vereinigt man die Quantitäten von 3—4 Dekantiertöpfen in einem 10 Liter fassenden Glasstutzen und dekantiert unter Zuhilfenahme eines Hebers noch 2—3mal mit destilliertem Wasser, dem man pro 10-Literstutzen $^1/_2$ Liter Salzsäure zugesetzt hat. Dann wird das dunkelstahlblau aussehende Hämin auf grossen Nutschen filtriert und möglichst stark abgesaugt.

Diesem Rohhämin ist immer in verschiedenen Mengen eine braune amorphe, sehr voluminöse Substanz, die in Alkohol sehr schwer löslich oder unlöslich ist, und eine solche, die von Alkohol gelöst wird, beigemengt. Zur Entfernung dieser Substanzen wird die gesamte aus 150 Liter Blut stammende Quantität Hämin in einer grossen Reibschale mit 96proz. Alkohol angerieben, feinst verteilt, in einen 10 Liter fassenden Glasstutzen gebracht und mit 96proz. Alkohol bis zum Rande aufgefüllt. Nach einem Tag hat sich das reine Hämin als teigige Masse auf dem Boden des Gefässes abgesetzt, während der braune amorphe Körper vollständig suspendiert bleibt und eine geringe Menge der feinsten Häminkristalle in Suspension hält. Auf diese wird keine Rücksicht genommen und der Alkohol so vollständig als möglich von dem abgesessenen Hämin abgehebert. Nach nochmaliger Wiederholung dieser letzten Operation ist das Hämin sehr rein. Nach dem Abnutschen und Auswaschen mit Aether wird das Hämin bei 80° getrocknet, bis die Klumpen staubförmig zerfallen.

Bei gleichzeitiger Anwendung von vier der oben beschriebenen Apparate kann man leicht innerhalb 3—4 Tagen 150 Liter Blut (mit dem Serum gerechnet) mit 300 kg Eisessig so weit verarbeiten, dass sich die Eisessiglösung in den Dekantiertöpfen befindet. Nach weiteren 6—8 Tagen ist auch die Reinigungsarbeit beendet.

Aus 150 Liter Blut erhält man ca. 1100 g Hämin.

Eigenschaften: Blauschwarze, im durchfallenden Licht braunrote, graphitglänzende Kriställchen. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Aether und verdünnten Mineralsäuren; löslich in verdünnten Alkalien.

Hämatoporphyrin, $C_{34}H_{38}N_4O_6$.

Für die Darstellung von Hämatoporphyrin gibt Piloty[1]) in Anlehnung an eine Methode von Nencki und Sieber[2]) folgende Vorschrift:

Je 35 g Hämin werden unter stetem Umrühren in 750 ccm einer unter sorgfältiger Vermeidung von Wasseranziehung bei 0° gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig eingetragen. Wenn das verwendete Hämin rein ist, so vollzieht sich die Auflösung glatt und vollständig innerhalb 2—3 Tagen. Nach etwa 6tägigem Stehen wird die dunkel kirschrote Lösung in ein Gemisch von 1 kg Eis und 1 Liter Wasser langsam und unter stetem Umrühren eingegossen. Dabei fällt ein dunkelvioletter flockiger Niederschlag aus, der bei häufigem Umrühren bis auf eine sehr geringe Menge harziger Bestandteile wieder verschwindet, sowie das Eis geschmolzen ist. Die dunkelviolette, filtrierte und auf zwei (10 Liter fassende) Glasstutzen verteilte Flüssigkeit wird dann mit Wasser stark verdünnt (etwa 5 Liter pro Stutzen) und mit einer kalt gesättigten Natriumazetatlösung versetzt, bis keine erneute Fällung mehr eintritt, worauf man die Glasstutzen bis nahe unter den Rand auffüllt. Der entstandene Niederschlag, eine Eisenverbindung des Hämatoporphyrins, hat eine viel hellere, mehr ins grauviolett spielende Farbe als das Hämatophorphyrin. Wäscht man diesen Niederschlag durch Dekantation aus, löst ihn in viel sehr verdünnter Natronlauge und fällt die Lösung mit verdünnter Essigsäure, so erhält man das dunkel braunviolett niederfallende Hämatoporphyrin, das sich bei Einhaltung der oben geschilderten Versuchsbedingungen vollständig in stark verdünnter Salzsäure löst.

Eigenschaften: Braunviolettes amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, Chloroform, leicht löslich mit roter Farbe in Alkalien und in verdünnten Säuren.

Chlorophyll.

Gemisch von Chlorophyll a ($C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$) und Chlorophyll b ($C_{55}H_{70}O_5N_4Mg$).

---

[1]) Ann. **377** (1910) 351.

[2]) Arch. f. experim. Pathol. **24**, 432.

I. Darstellung von Reinchlorophyll.

Für die zweckmässigste Gewinnung von Reinchlorophyll empfehlen Willstätter und Stoll[1]) folgendes Verfahren:

Als Ausgangsmaterial dienen die mit Sorgfalt getrockneten Brennesselblätter in der Form eines mittelfeinen Pulvers. Es ist ratsam, die trockenen Blätter unzerkleinert aufzubewahren und sie erst kurz vor der Verarbeitung zu mahlen.

Auf einer Steinzeugnutsche werden 2 kg dieses Mehles mit der Pumpe festgesaugt und in $^1/_2$ Stunde mit 6—6,4 Liter 80volumproz. Azeton extrahiert. Zuerst lässt man ohne Saugen 2 Liter Lösungsmittel etwa 5 Minuten lang einsickern, dann füllt man die Hauptmenge des Azetons literweise nach, indem man abwechselnd ohne Vakuum mazeriert und mit nur mässigem Saugen abfliessen lässt. Am Ende wird das entfärbte Mehl mit kräftig wirkender Pumpe trocken gesaugt.

Aus dem schönen Extrakt wird der Farbstoff in 4 Liter Petroläther (0,64—0,66 von Kahlbaum) übergeführt, indem man ihn hälftenweise im 7-Literscheidetrichter in die ganze Petroläthermenge eingiesst und unter Umschwenken je $^1/_2$ Liter Wasser langsam zufügt. Nach dem Ablassen der nur schwach gelbgrünen unteren Schicht wird die petrolätherische Lösung zweimal mit je 1 Liter 80proz. Azeton entmischt; dieses nimmt Verunreinigungen, aber sehr wenig Chlorophyll weg. Die Petrolätherschicht ist dann durch Aufnahme von Azeton auf 6 Liter angewachsen. Das Azeton wird daraus vorsichtig durch viermaliges Ausziehen mit je $^1/_2$ Liter Wasser unter leichtem Umschwenken entfernt. Die erste von diesen Entmischungen beseitigt 0,6, die zweite 0,5, die dritte 0,4 und die letzte noch 0,2 Liter Azeton. Durch diese Art der Entmischung werden mit dem hochprozentig ausgeschiedenen Azeton noch Begleitstoffe beseitigt.

Es wäre fehlerhaft, das Azeton jetzt quantitativ wegzuwaschen; in diesem Fall würde nämlich das gesamte Chlorophyll und Xantophyll ausfallen und die Reinigung wäre schwierig. Es ist deshalb zweckmässig, zuvor das Xantophyll abzutrennen, was durch Ausziehen mit 80proz. Methylalkohol ohne zu grossen Chlorophyllverlust gelingt. Man schüttelt mit je 2 Liter 80proz. Methylalkohol dreimal aus, oder, wenn der letzte Auszug noch beträchtlich Gelbes enthält, ein viertes und fünftes Mal.

Dem Petroläther, dessen Volumen schliesslich 3,6 Liter beträgt, entzieht man durch Waschen mit Wasser (ungefähr 4mal mit je 2 Liter) die letzten Anteile von Methylalkohol und Azeton. Dabei verliert der

[1]) Untersuchungen über Chlorophyll. Berlin 1913. Verlag von J. Springer; s. auch Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure. Berlin 1918. Verlag von J. Springer.

Petroläther die Fluoreszenz, er trübt sich und das Chlorophyll fällt aus. Die Suspension in Petroläther schüttelt man mit etwas geglühtem Natriumsulfat und mit 150 g Talk und filtriert sie durch eine Schicht von 50 g Talk mit der Pumpe. Dabei bildet die feine Ausscheidung über dem Talk leicht eine zusammenhängende Schicht und stört die Filtration; man verrührt sie deshalb von Zeit zu Zeit mit dem Silberspatel.

Der filtrierte Petroläther ist schwach olivgrün bis gelbgrün und enthält neben wenig Chlorophyll und den öligen Stoffen viel Carotin.

Der chlorophyllhaltige Talk wird auf der Nutsche zuerst mit gewöhnlichem Petroläther nachgewaschen, bis dieser nur schwach gelb abläuft, und dann zur Verdrängung von schwerer flüchtigen Bestandteilen mit 300 ccm Petrolätherfraktion vom Sdp. 30—50°. Nun saugt man vollständig ab und löst sogleich auf der Nutsche das Chlorophyll mit 1 Liter sorgfältig destilliertem Aether aus dem Talk heraus. Die ätherische Chlorophyllösung wird durch geglühtes Natriumsulfat filtriert, auf 100 ccm konzentriert, zur Sicherheit nochmals filtriert und auf 25 ccm eingedampft. Dann fällt man durch langsamen Zusatz von 0,8 Liter leichtflüchtigem Petroläther das Chlorophyll aus. Manchmal bildet der Niederschlag ein filtrierbares blauschwarzes Pulver, mitunter aber eine Suspension von so feinen Partikeln, dass man ihn nur gut auf Talk filtrieren kann. Er wird dann mit Aether wieder ausgezogen und die auf 20 ccm eingeengte Lösung in einer Schale im Exsikkator zu stahlblau glänzenden dünnen Krusten eingetrocknet.

Die Ausbeute beträgt 13 g (also 6,5 g aus 1 kg getrockneten Blättern).

II. Darstellung von Rohchlorophyll.

Ein für viele präparative Zwecke genügend reines Präparat erhält man nach Willstätter und Stoll[1]) nach folgendem einfacheren Verfahren:

2 kg Mehl von getrockneten Brennesselblättern werden auf der Steinzeugnutsche von 50 cm Durchmesser mit 6 Liter 78proz. Azeton in der oben beschriebenen Weise während 30—45 Minuten extrahiert. Das Mehl bleibt strohgelb zurück, höchstens in den unteren Schichten noch etwas grün.

Der Extrakt ist an Chlorophyll, wovon er 16—17 g enthält, übersättigt und scheidet beim Stehen öfters einen Teil der Pigmente zähflüssig ab. Manchmal, wie z. B. bei der Verarbeitung grösserer Chargen technischer Mehle, ist es zweckmässig, den fertigen Extrakt noch mit 80proz. Azeton zu verdünnen (etwa mit $^1/_4$—$^1/_2$ Volumen). Man schüttelt

[1]) Untersuchungen über Chlorophyll. Berlin 1913. Verlag von J. Springer.

den Extrakt mit 300—400 g nicht zu fein gemahlenem Talk; er nimmt sogleich viel Farbstoff auf. Die Abscheidung des letzteren wird vervollständigt durch allmählichen Zusatz von 1,2 Liter Wasser; die Flüssigkeit enthält dann 40 Volumprozent Wasser und bleibt nur noch gelbgrün. Dann filtriert man durch eine dünne Talgschicht und zwar sofort, damit langsamer ausfallende Begleitstoffe nicht mehr zum Farbstoff kommen.

Der tief graugrüne Talk wird mit 2—3 Liter 65proz. Azeton gewaschen, wobei ziemlich viel gelber Farbstoff entfernt und nur wenig grüner verloren wird, sodann mehrere Male mit Wasser (im ganzen etwa 4 Liter) unter Aufrühren des Talkes. Eine Probe des Filtrates darf nicht mehr nach Azeton riechen, da dieses selbst in Spuren die Umscheidung stören würde. Nun saugt man den Talk möglichst trocken und bringt daraus den Farbstoff durch Anschütteln in einer Pulverflasche mit Aether unter Zusatz von geglühtem Natriumsulfat in Lösung. Die Lösung wird abgesaugt, nochmals durch Natriumsulfat filtriert und bis zur Sirupkonsistenz eingedampft. Dann wird die Masse mit wenig Petroläther vermischt und nach und nach unter Umschütteln mit viel Petroläther (1,5—2 Liter) zum grossen Teil gefällt. Die Suspension setzt sich beim Stehen ab; sie ist gut filtrierbar und wird mit leichtflüchtigem Petroläther ausgewaschen.

Die Ausbeute beträgt 12—14 g; der Reinheitsgrad pflegt zwischen 90% und 95% zu liegen. Das Präparat enthält kein Carotin, aber einige Prozent Xantophyll.

Die petrolätherische Mutterlauge der Umfällung enthält noch 2 bis 3 g Chlorophyll; diesen Rest kann man durch zweimaliges Waschen mit 80proz. Methylalkohol, sodann mit Wasser, ausscheiden und dadurch die Isolierung des gesamten Chlorophylls vervollständigen.

Eigenschaften: Chlorophyll ist in Substanz blaustichig schwarz mit starkem, fast metallischem Reflex. Zerkleinert stellt es ein matt grünstichig oder blaustichig schwarzes Pulver dar. Es besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt; beim Erwärmen im Schmelzpunktröhrchen zerfliesst es um 100° zu zähen Tropfen. Leicht löslich in absolutem Alkohol mit blaustichig grüner Farbe, etwas schwerer in 95proz. Alkohol, schwer in 90proz. Methylalkohol. Spielend löslich in Aether, Benzol, Pyridin, leicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff; unlöslich in Petroläther.

Alphabetisches Sachregister.

Das Sachregister enthält die Haupttitel und die gebräuchlicheren Untertitel.

